# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

# ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Зверев Владимир Игоревич

## МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГАДОЛИНИЯ, ТЕРБИЯ И ГОЛЬМИЯ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Специальность 01.04.11 - «Физика магнитных явлений»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук профессор ТИШИН А.М.

# Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Гадолиний	15
1.1.1 Магнитные свойства гадолиния	15
1.1.2 Основные представления о магнитокалорическом эффекте	16
1.1.3 Методы определения температуры Кюри ферромагнитных мате	риалов19
1.3.4 Поведение аномалий магнитотепловых свойств и универсальн	ая кривая для
магнитной части энтропии	22
1.2 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕ	рбия27
1.3 Гольмий	
1.3.1 Исследование магнитных и магнитотепловых свойств металла	
1.3.2 Явление Андреевского отражения	
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ	
2.1 Образцы для измерений	
2.2 Методика изготовления образцов	46
2.2.1 Монокристаллы гадолиния и тербия	46
2.2.2 Монокристаллы гольмия	47
2.3 Экспериментальные методики	48
2.3.1 Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости	48
2.3.2 Измерение теплоемкости	51
2.3.3 Измерение магнитокалорического эффекта	55
2.3.4 Методика Андреевской спектроскопии	57
2.3.5 Холловский магнитометр	59
ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ	СВОЙСТВА
ГАДОЛИНИЯ	63
3.1 Определение точного значения температуры Кюри	63
3.1.1 Теоретическая модель	63

3.1.2 Методика учета размагничивающего фактора	64
3.1.3 Экспериментальные результаты и обсуждение	66
3.2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНЫ МАГНИТОКАЛОРИЧЕ	СКОГО
ЭФФЕКТА	68
3.3 Поведение аномалий магнитотепловых свойств	72
3.4 УНИВЕРСАЛЬНАЯ КРИВАЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА	79
ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ	СВОЙСТВА
ТЕРБИЯ	85
4.1 МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА	85
ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ	СВОЙСТВА
ГОЛЬМИЯ	104
5.1 МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА	104
5.2 Экспериментальные доказательства смешивания спиновых сос	СТОЯНИЙ В
МОНОКРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГОЛЬМИЯ	125
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РА	.БОТЫ135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

## Введение

Редкоземельные металлы (P3M) и их сплавы вызывают неослабевающий интерес исследователей вот уже более пятидесяти лет. В группу этих металлов входит 17 элементов периодической системы: лантан, скандий, иттрий и 14 лантаноидов. Семейство лантаноидов состоит из церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Наибольший интерес с точки зрения физики магнетизма представляют так называемые тяжелые РЗМ: металлы, стоящие в ряду лантаноидов после гадолиния. Уникальные магнитные свойства, а именно, наибольшие среди всех элементов Периодической системы величины магнитных моментов атомов этих металлов в совокупности с большой перспективой практического применения являются причиной активного исследования их свойств: число научных публикаций, посвященных редкоземельным магнетикам и их сплавам, неизменно растет, начиная с 1950-х гг., что способствует все более глубокому пониманию физики магнитных явлений РЗМ и их сплавов. Изучение свойств РЗМ также имеет большое прикладное значение, так как указанные металлы, их сплавы и соединения широко используются во всех областях современной техники. По меткому выражению академика А.Е. Ферсмана, РЗМ являются «витаминами промышленности» и ее важным стратегическим потенциалом. РЗМ и их сплавы используются в электронике, приборостроении, атомной промышленности, машиностроении. химической промышленности, в металлургии. Не удивительно, что страны, обладающие значительными запасами редкоземельных металлов, считают их стратегическими, называя РЗМ «золотом XXI века». Так, обладающий наибольшими разведанными запасами РЗМ в мире, Китай, являющийся в настоящее время практически монополистом на рынке редкоземельных металлов, в конце 2010 года увеличил экспортные цены на все металлы этой группы в несколько раз, что вызвало ажиотажный спрос на рынке и, в свою очередь, способствовало еще более резкому росту цен. В ответ на вызовы времени в США началось расконсервирование собственных месторождений РЗМ – крупнейшая добывающая американская компания Molycorp заявила о готовности возобновить собственное производство РЗМ в США к 2014 г. По объему разведанных запасов РЗМ Россия занимает третье место в мире. По оценкам экспертов, для возобновления собственной добычи и переработки сырья в нашей стране требуется, по крайней мере, десять лет [1]. Во исполнение этой цели в 2010-2011 гг. в Правительстве РФ была разработана Федеральная целевая программа, которая предполагает восстановление полного цикла добычи-переработки-изготовления продукции добываемого ИЗ

на территории РФ редкоземельного сырья. Стратегической целью указанной программы является завоевание 10% мирового рынка РЗМ к 2020 г. Выполнение поставленной цели поручено Государственной корпорации «РОСАТОМ» и ее головным предприятиям. Таким образом, можно надеяться, что возрождение интереса к редкоземельным металлам в нашей стране в скором времени приведет к возобновлению широкомасштабных исследований их свойств в ведущих отечественных лабораториях. Важно отметить, что основные физические и химические свойства РЗМ в настоящее время хорошо изучены значительный вклад в понимание физики магнетизма РЗМ внесли теоретические и экспериментальные работы К.П. Белова [2], Ю.А. Изюмова [3], И.Е. Дзялошинского [4], А.К. Звездина [5] и других [6,7,8]. Более того, изучение РЗМ началось и активно развивалось именно на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета Московского государственного университета М.В. Ломоносова К.П.Белова [9]. имени под руководством профессоров Р.З. Левитина [10], С.А. Никитина [11]. В этом смысле данная диссертационная работа является логическим продолжением исследований, проводившихся на физическом факультете Московского государственного университета.

В настоящей работе ставится задача комплексного изучения магнитных и магнитотепловых свойств трех металлов редкоземельного ряда: гадолиния, тербия и гольмия. Комплексность исследования заключается в использовании целого ряда как традиционных (измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности, реальной и мнимой компонент магнитной восприимчивости, теплоемкости, магнитокалорического эффекта), так и новых экспериментальных методик (Холловская магнитометрия, Андреевская спектроскопия).

Актуальность изучения гадолиния обусловлена возросшим интересом научного сообщества к магнитокалорическому эффекту (МКЭ), что связано не только с фундаментальными причинами, поскольку МКЭ позволяет получить дополнительную информацию о природе магнитных фазовых переходов, но также с практическим применением, связанным с построением магнитных холодильных и тепловых машин, основанных на применении МКЭ, применением в медицине, получением сверхнизких температур [12,13].

Под магнитокалорическим эффектом обычно понимают адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T_{ad}$ ) или изотермическое изменение магнитной части энтропии ( $\Delta S_{magn}$ ) магнитного материала, индуцированное изменением магнитного поля. Эти величины используются в качестве количественных характеристик МКЭ.

Металлический поликристаллический и монокристаллический гадолиний в настоящее время используется в созданных прототипах магнитных рефрижераторов, и детальное изучение его магнитных и магнитотепловых свойств может оказать влияние на усовершенствование конструкции магнитных холодильных машин и способствовать переходу к их промышленному производству.

Важно отметить, что максимальных величин МКЭ достигает в области магнитных фазовых переходов. Поэтому исследование особенностей поведения данного эффекта в этой области представляет существенный научный и практический интерес. Одна из точек магнитных фазовых переходов ферромагнетиков – температура Кюри, выше которой в веществе более не наблюдается дальний магнитный порядок. Данное определение температуры Кюри применимо в отсутствие магнитного поля для любого претерпевает магнитного материала, который магнитный фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ), но в то же время оно не содержит конкретного порядка действий по определению величины  $T_C$ . В настоящей работе путем рассмотрения уравнения состояния ферромагнитного материала в приближении среднего поля показано, что поле размагничивания может оказывать заметное влияние на величину T<sub>c</sub>. Это теоретическое утверждение подтверждено анализом результатов детальных экспериментальных исследований намагниченности монокристаллов гадолиния существенно различной формы в окрестности предполагаемой температуры Кюри данного металла.

Настоящий бум в исследовании магнитокалорических материалов, который наблюдается в последние десятилетия, поддерживается ожиданием того, что среди новых магнитных материалов для магнитного охлаждения будет найден материал, у которого значение удельного адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  будет значительно превосходить значение такового у металлического гадолиния (2,6 К/Тл). В данной работе проблема максимума адиабатического изменения температуры в материале (максимума МКЭ) рассматривается, исходя из общих термодинамических принципов, и впервые дается ответ на вопрос: какое максимальное удельное значение адиабатического изменения температуры в ферромагнитных материалах, испытывающих фазовый переход второго рода, при приложении магнитного поля, например, 1 Тл.

Процесс оптимизации магнитных материалов с целью их применения в прототипах магнитных холодильников и, в особенности, перспектива использования комбинированных рабочих тел, требуют более глубокого понимания поведения полевой

и температурной зависимостей их МКЭ и теплоемкости. Это необходимо для того, чтобы наиболее точно подобрать рабочее тело для каждого узкого интервала температур. В настоящей работе экспериментально исследуется взаимосвязь поведения намагниченности M, теплоемкости C и МКЭ  $\Delta T_{ad}$  вблизи точек магнитных фазовых переходов в слабых магнитных полях.

Прикладные исследования МКЭ преследуют две цели: оптимизацию свойств материала (в частности, увеличение величины МКЭ и смещение точки Кюри в необходимую, заранее заданную конструкцией, область температур) и снижение стоимости материала. Поэтому, в смысле сочетания физических характеристик и приемлемой цены актуален поиск оптимальных составов сплавов или соединений, при котором меняют концентрации составляющих элементов или добавляют новые элементы в состав, что значительно увеличивает количество образцов, в которых необходимо экспериментально определить зависимость МКЭ от температуры и магнитного поля.

В настоящее время известны прямые и непрямые экспериментальные методы определения полевых и температурных зависимостей МКЭ. Общий недостаток этих методов – высокие трудозатраты при проведении исследований. В то же время, для моделирования работы магнитных холодильников нужна детальная информация о зависимости  $\Delta T_{ad}(T,H)$  во всем рассматриваемом диапазоне температур. В работе предлагается новый метод исследования МКЭ, а именно, с помощью так называемой универсальной кривой для  $\Delta T_{ad}$ . Как было показано в работе [14], в материалах с фазовым переходом второго рода существует универсальная кривая для изменения  $\Delta S_{magn}$ . В настоящей работе магнитной энтропии, предлагается части феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ , которая не требует знания уравнения состояния материала, и использование которой значительно сокращает время на проведение экспериментов при технологических исследованиях.

В качестве материала для проверки сделанных выше предположений был выбран монокристаллический и поликристаллический гадолиний (Gd), так как он является одним из наиболее известных ферромагнетиков, испытывающих фазовый переход второго рода [15,16]. Наличие или отсутствие соответствующих эффектов, исследованных на наиболее изученном материале, позволит в будущем распространить полученные результаты на более сложные магнитные системы.

Магнитокалорические свойства редкоземельных металлов тербия и гольмия, в отличие от гадолиния, не находят применения на практике, однако их изучение представляется весьма интересным с точки зрения понимания фундаментальных основ физики магнитных явлений и физики магнитных материалов с косвенным обменным взаимодействием, так как эти металлы, наряду с диспрозием, обладают максимальными значениями атомных магнитных моментов среди элементов редкоземельного ряда [17]. Более того, тербий и его сплавы считаются основой для изготовления лучших магнитострикционных материалов; гольмий и его соединения широко используются в атомной технике и промышленности [18]. Как следует из анализа литературных данных, ранее магнитные и тепловые свойства монокристаллов этих металлов изучались с использованием образцов разного качества. В связи с этим достаточно трудно сравнивать результаты, полученные разными авторами, в попытке составить ясную картину всего многообразия магнитных фаз, наблюдаемых в тербии и гольмии, и построить на их основе полные фазовые диаграммы металлов. Анализ литературы показывает, что подробное изучение магнитотепловых свойств этих металлов с использованием целой серии различных экспериментальных методик в случае магнитных полей, приложенных вдоль различных кристаллографических направлений, на высокочистых монокристаллических образцах до сих пор не проводилось.

Подобное изучение магнитных и тепловых свойств высокочистых монокристаллов тербия и гольмия имеет фундаментальное значение, так как на характер магнитной фазовой диаграммы существенным образом влияет концентрация H, C, O, N и F, когда она превышает несколько сотен весовых ppm [19]. Важность использования высокочистых образцов тяжелых РЗМ при изучении магнитной структуры материалов также отмечалась в работе [20], где была продемонстрирована высокая чувствительность аномалии теплового расширения тербия к состоянию структуры и чистоте образца. В работе J. Jensen и A. Mackintosh [21] делается вывод о том, что в тяжелых редкоземельных металлах вполне возможно открытие новых магнитных фаз и структур, занимающих большое количество слоев магнитной подрешетки, при достаточной степени чистоты и совершенства кристаллов. В частности, авторы указывают на вероятность обнаружения в материалах с периодическим упорядочением магнитной фазы типа веер со структурой геликоида (в англоязычной литературе используется обозначение helifan - helix+fan), захватывающей много слоев. Схематическое изображение данной структуры представлено на рисунке 1.

Кроме того, влияние внешнего магнитного поля на периодические структуры может быть весьма необычным при наличии спиновых кластеров, в которых часть

Helifan (3/2)



магнитных моментов параллельна направлению поля, а часть - антипараллельна (модулированные структуры). В данном случае в материале может произойти переход к структуре типа спин-слип (спинового проскальзывания). Появление таких структур связано с дополнительной модуляцией периодической магнитной структуры в областях несоизмеримости кристаллической и магнитной подрешеток. Такие изменения магнитной структуры являются достаточно тонкими: их выявление возможно только с помощью применения комплексных методов исследования на высокочистых образцах.

Рисунок 1. Веер со структурой геликоида типа 3/2, наблюдаемый в гольмии при 50 К. Магнитные моменты лежат в плоскостях, перпендикулярных оси гексагональной симметрии С, иx относительные изображены Магнитные положения стрелками. моменты, параллельные и антипараллельные внешнему полю, изображены с помощью черных и белых стрелок, соответственно. Такая структура повторяется с периодичностью 3/2 структуры соответствующего

«простого» геликоида [17].

Магнитные фазовые диаграммы, построенные в настоящей работе по результатам экспериментов, отличаются от фазовых диаграмм, опубликованных ранее [22,23,24,25]. Для лучшего понимания природы и поведения магнитных структур в тербии и гольмии в указанных интервалах температуры и магнитных полей требуются дальнейшие теоретические исследования и эксперименты по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты измерений намагниченности (полевые и температурные зависимости), магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристаллов тербия и гольмия как функций магнитного поля и температуры. Измерения проводились на высокочистых образцах одной степени чистоты и совершенства структуры с магнитными полями, приложенными вдоль всех кристаллографических направлений образцов. Полученные результаты сравниваются с ранее опубликованными данными. Для анализа поверхности монокристаллов гольмия и

составления "магнитной карты" металла в определенных интервалах полей и температур применялась методика Холловской магнитометрии.

Кроме того, на основании уточненной фазовой диаграммы монокристалла тербия в базисной плоскости в настоящей работе сделана попытка объяснить относительно высокие (по сравнению с другими тяжелыми РЗМ) значения изменения магнитной части энтропии, наблюдаемые в металле при изменении магнитного поля на величину более 50 кЭ.

Как было указано выше, помимо достаточно традиционных методов исследования магнитных материалов, в работе использовались и нестандартные методики, которые также позволяют получить информацию о наличии тех или иных магнитных структур. Так, с использованием экспериментальной методики Андреевской спектроскопии были изучены свойства контакта сверхпроводник/ферромагнетик с целью обнаружения аномального эффекта Андреевского отражения, предсказанного ранее теоретически в материалах, в которых существует область неоднородной намагниченности. В качестве такого материала были выбраны монокристалл и тонкая монокристаллическая пленка гольмия. Обнаружение аномального эффекта Андреевского уффекта Андреевского в ракети упорядочения типа конус в гольмии в области низких температур (< 10 K) в слабых магнитных полях.

Таким образом, ввиду повышенного интереса научно-технического сообщества к редкоземельным металлам и их сплавам, изучение магнитных и магнитотепловых свойств наиболее интересных представителей редкоземельного ряда - гадолиния, тербия и гольмия - представляет собой актуальную задачу как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения перспектив практического применения.

<u>Цель исследования.</u> Цель диссертационной работы заключалась в комплексном изучении магнитных и магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов: гадолиния, тербия и гольмия - для выявления особенностей их поведения в области магнитных фазовых переходов, а также для уточнения магнитных фазовых диаграмм.

#### Задачи исследования:

- На основе детальных измерений полевых зависимостей намагниченности определить величину температуры Кюри монокристаллического металлического гадолиния методом Белова-Горяги с учетом влияния размагничивающего фактора. Получить теоретическое выражение для значения «истинной» температуры Кюри.
- Теоретически определить максимальное значение удельной величины МКЭ.
   Продемонстрировать, что поиск объемного магнитного материала

со свойствами лучше, чем у гадолиния, для использования в магнитных холодильниках, представляет собой крайней сложную задачу.

- Экспериментально исследовать закономерности поведения намагниченности, теплоемкости и МКЭ для поликристаллического гадолиния в области температуры Кюри.
- 4. С целью упрощения экспериментального и теоретического исследования МКЭ магнитных материалов предложить феноменологическую процедуру построения универсальной кривой для МКЭ и проверить ее на примере гадолиния.
- 5. Провести измерения полевых И температурных зависимостей реальной намагниченности, И мнимой компонент магнитной восприимчивости и теплоемкости монокристаллов тербия вдоль всех кристаллографических направлений. На основании полученных данных уточнить магнитную фазовую диаграмму металла с указанием точных границ существования ранее известных и новых фаз.
- 6. Провести комплексные измерения магнитных и магнитотепловых свойств монокристаллов гольмия вдоль всех кристаллографических направлений, в том числе, с привлечением оригинальных методик Холловской магнитометрии и Андреевской спектроскопии. Уточнить магнитную фазовую диаграмму металла с указанием точных границ существования ранее известных и новых фаз.
- 7. Исследовать Андреевские спектры контакта Nb/Ho. Получить экспериментальные доказательства возникновения аномального эффекта Андреевского отражения – образование куперовской пары в триплетном состоянии. Подтвердить существование ряда магнитных структур в гольмии, обнаружение которых традиционными методами затруднительно.

#### Положения, выносимые на защиту:

 Величина наблюдаемой на эксперименте температуры Кюри T<sub>C</sub> ферромагнитных материалов существенно зависит от действия поля размагничивания. «Истинная» величина температуры определяется экспериментально методом Белова-Горяги с учетом влияния размагничивающего фактора.

- Максимальная удельная величина адиабатического изменения температуры ΔT<sub>ad</sub> в объемных ΦМ материалах не превышает значения ~18 К/Тл, более реалистичная оценка единицы градусов (до 8-9 К/Тл).
- 3. Максимумы магнитотепловых свойств (производной намагниченности, МКЭ) поликристаллического гадолиния, за исключением теплоемкости, смещаются в слабых магнитных полях в сторону более высоких температур с увеличением внешнего поля. Аномальное смещение максимума теплоемкости в сторону более низких, по сравнению с T<sub>C</sub>, температур объясняется сложной зависимостью магнитного вклада в теплоемкость от величины внешнего поля.
- 4. Для определения зависимостей адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  от поля (*H*) и температуры (*T*) в широком интервале температур используется дискретный набор экспериментально измеренных кривых  $\Delta T_{ad}(H)$ , а остальные точки на кривых  $\Delta T_{ad}(T)$  и  $\Delta T_{ad}(H)$  вычисляются с помощью универсальной кривой для МКЭ.
- 5. Детальные измерения теплоемкости, намагниченности и магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле на монокристалле тербия в полях от 0 до 75 кЭ в диапазоне температур от 1,8 до 350 К позволили построить уточненную магнитную фазовую диаграмму монокристалла тербия в базисной плоскости. На фазовой диаграмме обнаружена трикритическая точка, а также широкая область существования промежуточной фазы типа веер. Ниже 221 К тербий является ферромагнетиком, и парамагнитен выше 228 К.
- 6. Комплексные исследования монокристалла гольмия в интервале полей от 0 до 100 кЭ в диапазоне температур от 1,8 до 350 К позволили уточнить магнитную фазовую диаграмму металла. Вместе с уже известными фазами, такими как геликоидальное антиферромагнитное (ГАФМ) упорядочение между 20 и 128 К и ФМ структура типа конус, наблюдаемая ниже 20 К в слабых магнитных полях, в гольмии обнаруживаются три новые области существования структур типа спин-слип в температурных диапазонах 20-35 К, 35-42 К, и 95-110 К.
- На контакте сверхпроводник/ферромагнетик (S/F), образованном между Nb и Ho, возникает эффект аномального Андреевского отражения в системе Nb/Ho. Данное положение подтверждает факт существования ФМ структуры типа конус в гольмии в области низких температур.

<u>Научная новизна работы.</u> Проведенные исследования расширяют существующие представления о магнитных и магнитотепловых свойствах гадолиния, тербия и гольмия.

На примере монокристаллического гадолиния впервые была доказана зависимость наблюдаемой на эксперименте температуры Кюри от величины размагничивающего фактора. Впервые была получена теоретическая оценка максимальной удельной величины МКЭ. Взаимосвязь поведения аномалий магнитных и магнитотепловых свойств также ранее не исследовалась. Кроме того, впервые была предложена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры.

Магнитные и магнитотепловые свойства тербия и гольмия были впервые измерены на высокочистых монокристаллических образцах одного качества. Магнитные фазовые диаграммы металлов были впервые построены на основании комплексного исследования, проведенного с помощью целого ряда экспериментальных методик. Фазовая диаграмма тербия впервые построена с учетом точных границ существования фазы типа веер. Показано, что трикритическая точка в тербии наблюдается при температуре 226 К в поле ~150 Э. Также в гольмии впервые определена область существования фазы типа спинслип в интервале 95-110 К. Кроме того, в диапазоне 40-120 К и 20-80 кЭ в гольмии впервые наблюдалась промежуточная фаза типа «ферро+веер».

<u>Достоверность результатов.</u> Результаты, представленные в диссертации, получены в экспериментах, проведенных на современном, метрологически аттестованном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью получаемых результатов. Результаты исследований опубликованы в реферируемых журналах и апробированы на специализированных международных конференциях.

**Практическая значимость работы.** Исследования подобного рода интересны с практической точки зрения, так как существуют предпосылки создания магнитных холодильных машин, работающих на частотах в десятки, сотни, а по некоторым оценкам, и тысячи герц. Необходимо отметить, что подобные исследования особенно важны для материалов с магнитным фазовым переходом второго рода, которые считаются наиболее перспективными для практического применения в магнитных холодильниках. Важной прикладной проблемой при поиске перспективных материалов для магнитного охлаждения является определение величины МКЭ в магнитных материалах, в частности, ее максимально возможного значения, так как подобная оценка позволяет моделировать предельные циклы магнитных холодильных машин, использующих теоретически

максимально достижимые значения МКЭ и, таким образом, оценить, каких величин эффективности данная технология в принципе могла бы достичь. Определение точной величины температуры Кюри также важно с практической точки зрения, так как таким образом наиболее точно определяется интервал рабочих температур магнитного холодильника. Предложенная процедура построения универсальной кривой МКЭ в несколько раз ускоряет процесс технологических исследований: данная процедура уже формализована на языке программирования LabView и является рабочей программой в установке по экспресс-измерению МКЭ производства ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации».

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 11 российских и международных конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» - Москва, 13-17 апреля 2009 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag III) – Де Мойн, шт. Айова, США 11-15 мая 2009 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах (HMMM-XXI) – Москва, 28 июня-4 июля 2009 г., Международная конференция по магнетизму (ICM 2009) – Карлсруэ, Германия 26-31 июля 2009 г., 5-я Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM-2009) – Крым, Украина 5-10 октября 2009 г., 11 Joint MMM-Intermag – Вашингтон, США 18-22 января 2010 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» - Москва, 12-16 апреля 2010 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-11-15 апреля 2011 г., Московский международный симпозиум по 2011» - Москва, магнетизму (MISM-2011), 21-25 августа 2011 г., Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012» - Москва, 9-13 апреля 2012 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag V) -Гренобль, Франция, 17-20 сентября 2012 г.

<u>Публикации.</u> По материалам диссертации опубликовано 13 работ. Список приведен в конце диссертации. В число публикаций входит 5 статей в журналах из списка ВАК.

<u>Личный вклад автора.</u> Все результаты, представленные в работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, пяти глав с основными результатами и выводами, списка литературы из 157 наименований. Общий объем работы составляет 149 страниц, из них 137 страниц текста, включая 68 рисунков и 6 таблиц.

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

#### 1.1 Гадолиний

#### 1.1.1 Магнитные свойства гадолиния

Гадолиний и его свойства были хорошо изучены в целом ряде предыдущих работ [15-17]. Гадолиний имеет кристаллическую структуру ГПУ (hcp), которая описывается в рамках пространственной группы Р6<sub>3</sub>/mmc. Электронная конфигурация атома  $[Xe]4f^{7}5d^{1}6s^{2}$ . Гадолиний обладает наивысшей температурой магнитного упорядочения среди всех редкоземельных металлов – ФМ упорядочение в нем наблюдается при температурах ниже 294 К (температура Кюри) [11]. Наличие наполовину заполненной 4fоболочки (S = 7/2; L = 0) у атома гадолиния приводит к формированию сильно локализованного и относительно большого по величине спинового магнитного момента. Эти локализованные спиновые моменты атомов взаимодействуют посредством косвенного обменного взаимодействия типа РККИ через электроны проводимости. Поляризация валентных электронов проводимости приводит к суммарному магнитному моменту, равному 7,63  $\mu_B$ /атом Gd [26], то есть появляется дополнительный момент, равный 0,63  $\mu_B$ , в сравнении со значением 7  $\mu_B$ , которое соответствует значению спинового квантового числа S = 7/2 для свободного атома Gd. Фазовый переход между ФМ и ПМ фазами является фазовым переходом второго рода. Данные нейтронографии [27] показали, что ось легкого намагничивания совпадает с кристаллографической осью симметрии шестого порядка, то есть с направлением [0001], в температурном диапазоне от температуры Кюри  $T_C$  до температуры спин-переориентационного перехода  $T_{sr} \sim 220$  К. Ниже температуры  $T_{sr}$  вектор легкого намагничивания отклоняется от направления [0001], и угол конуса между осью легкого намагничивания и осью симметрии шестого порядка меняется с температурой. Упругие свойства монокристаллического гадолиния были изучены в работе [28], в которой по результатам измерений полевой зависимости модуля Юнга вдоль оси с было обнаружено, что изотермы полевой зависимости ДЕ-эффекта аппроксимируются линейной зависимостью от квадрата намагниченности в области как слабых, так и сильных магнитных полей, а также выше и ниже температуры  $T_{\rm sr}$ . Особенности МКЭ в монокристаллическом гадолинии были изучены в работе [29]. Посредством измерения намагниченности был определен угол раскрытия конуса оси легкого намагничивания В процессе спиновой переориентации. Также было продемонстрировано, что полевая зависимость констант магнитной анизотропии в непосредственной близости от температуры Кюри приводит к резкой смене знака вклада

анизотропии в величину МКЭ. Данное явление было распространено на все магнитные материалы.

#### 1.1.2 Основные представления о магнитокалорическом эффекте

МКЭ был открыт Варбургом в 1881 году, и за это время природа и особенности поведения эффекта, как функции температуры и магнитного поля, были объектами изучения во многих теоретических И экспериментальных исследованиях. Фундаментальное значение магнитокалорического эффекта состоит в его теснейшей связи как с физикой магнитных явлений, так и с термодинамикой твердых тел. Прикладная важность МКЭ легко может быть понята из того факта, что в течение многих лет адиабатическое размагничивание парамагнитных солей успешно используется для достижения сверхнизких температур [30]. Более того, по судя последним технологическим достижениям [31,32], можно надеяться на то, что в ближайшем будущем МКЭ станет ключевым звеном в деле эффективного использования энергии и сохранения окружающей среды путем развития технологии магнитного охлаждения при комнатных температурах.

Процесс выделения или поглощения тепла в МКЭ можно объяснить тем, что при наложении магнитного поля подсистема магнитных моментов изменяет свою энтропию. При условии адиабатичности это изменение передается кристаллической решетке, что приводит к увеличению ее энтропии и повышению ее температуры на  $\Delta T_{ad}$ . При адиабатическом выключении магнитного поля происходит размагничивание ферромагнетика, то есть разрушение магнитного порядка, что приводит к возрастанию магнитной энтропии и, соответственно, уменьшению энтропии кристаллической решетки. Это, в свою очередь, приводит к понижению температуры решетки на  $\Delta T_{ad}$ . Другими словами, процесс разрушения магнитного порядка (размагничивания) в подсистеме магнитных моментов требует энергии, которая поставляется кристаллической решеткой. Таким образом, при адиабатическом намагничивании и размагничивании вещества происходит обратимый процесс перехода энтропии от магнитной подсистемы к решетке и обратно [11], то есть, МКЭ в материалах является результатом изменения энтропии вследствие изменения спиновой магнитной подсистемы под действием магнитного поля. Хорошо известно, что суммарная энтропия *S* магнитного материала, в котором намагниченность образуется благодаря локализованным магнитным моментам, может быть представлена как сумма электронной Sel, решеточной Slatt и магнитной частей

энтропии S<sub>magn</sub>. При постоянном давлении все три составляющих являются функциями температуры T [33],

$$S(T,H)_{p} = [S_{el}(T,H) + S_{latt}(T,H) + S_{magn}(T,H)]_{p}$$
(1)

Среди них магнитная энтропия сильно зависит от магнитного поля *H*, тогда как электронный и решеточный вклады обычно (в области комнатных температур) практически не зависят от поля. Величина электронного вклада в МКЭ в этом случае может быть вычислена из экспериментальных значений электронной теплоемкости.

Рассмотрим суммарную энтропию *S* магнитного материала при постоянном давлении как функцию температуры *T*, и магнитного поля *H*: S = S(T, H). Полный дифференциал энтропии S примет вид

$$dS(T,H)_{p} = \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_{T,p} dH.$$
(2)

Используя известное соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_{T,p} dH = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H,p} dT.$$
(3)

и общую формулу для теплоемкости при постоянном давлении,

$$C_{p}(T,H) = T \left( \frac{\partial S(T,H)}{\partial T} \right)_{H,p}$$
(4)

можно получить следующее соотношение:

$$dS(T,H)_{p} = \frac{C_{latt}(T)_{p}}{T}dT + \frac{C_{el}(T)_{p}}{T}dT + \frac{C_{magn}(T,H)_{p}}{T}dT + \left(\frac{\partial S_{magn}(T,H)}{\partial H}\right)_{T,p}dH, \qquad (5)$$

где  $C_{latt}$  (*T*) – решеточный вклад в теплоемкость,  $C_{el}$  (*T*) – электронный вклад и  $C_{magn}(T,H)$  - теплоемкость магнитной подсистемы. Таким образом, можно говорить о том, что теплоемкость магнитного материала есть сумма электронной, решеточной и магнитной теплоемкостей. Электронная и решеточная теплоемкости, как правило, одинаковы для большинства материалов, тогда как магнитный вклад определяет реакцию магнитной подсистемы на приложенное магнитное поле, а, следовательно, определяет и величину МКЭ.

Существует несколько методов измерения  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta S_{magn}$ , а именно получение температурных или полевых зависимостей данных величин, в зависимости от научных или прикладных целей. Эти методы могут быть условно разделены на две основные группы: прямые и косвенные.

Среди прямых методов следует отметить:

1. Непосредственное измерение величины  $\Delta T_{ad}$  в изменяющихся магнитных полях, при котором измеряются начальная и конечная температура образца при приложении или выключении магнитного поля. За величину  $\Delta T_{ad}$  принимается разница между начальной (в нулевом/максимальном поле) и конечной (в максимальном/нулевом поле) температурами [33];

Непосредственное измерение величины ΔT<sub>ad</sub> при внесении (удалении) образца
 в (из) статического магнитного поля [34];

Среди непрямых методов следует отметить:

1. Термоакустический метод, в котором образец помещается между модулирующими катушками, создающими переменное магнитное поле параллельно направлению постоянного поля в электромагните [35]. Такое поле вызывает периодические изменения температуры образца, что, в свою очередь, генерирует термоакустические волны, улавливаемые датчиком. Амплитуда звуковой волны пропорциональна величине  $\Delta T_{ad}$ .

2. Измерения намагниченности образца:

а) изотермические, при которых полевая зависимость намагниченности M(H) измеряется при постоянной температуре, а затем на основе этих данных вычисляется  $\Delta S_{maon}$  в соответствии с формулой:

$$\Delta S_{magn}(T,H) = \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_T dH , \qquad (6)$$

где M – намагниченность, H – магнитное поле, T - температура.

Однако, как показано в работе [36], данные расчеты могут «переоценить» величину  $\Delta S_{magn}$ .

б) адиабатические, при которых измеряется адиабатическая кривая намагничивания, а также изотермические кривые намагничивания [37]. Адиабатическая кривая намагничивания пересекает изотермические кривые намагничивания, а координаты точек пересечения (T, H)определяют зависимость  $\Delta T_{ad}(H)$ 

3. Измерения температурной зависимости теплоемкости образца в различных магнитных полях, позволяющие затем вычислить на основе полученных данных

температурные зависимости энтропии в различных полях и определить по этим зависимостям  $\Delta S_{magn}$  и  $\Delta T_{ad}$  [38].

#### 1.1.3 Методы определения температуры Кюри ферромагнитных материалов

Теоретически и экспериментально известно, что наибольшая величина МКЭ в полях от 0 – 10 Тл наблюдается вблизи точек магнитных фазовых переходов. Обычно предполагается, что максимум МКЭ в простых ФМ наблюдается в окрестности точки Кюри данного материала  $T_c$ .

В отсутствие магнитного поля при температурах ниже  $T_C$  магнитные моменты полностью или частично ориентированы внутри магнитных доменов. По мере увеличения температуры степень корреляции магнитных моментов (намагниченность) внутри каждого домена уменьшается. При температурах выше  $T_C$  материал становится чистым парамагнетиком, и в нем более не существует ориентированных областей намагниченности (магнитных доменов).

Предполагается, что в идеальном магнитном материале при  $T > T_C$  магнитный параметр порядка  $\eta$  строго равен нулю. Однако, как правило, магнитные фазовые переходы в большинстве магнитных материалов «размазаны» по температуре. Этот эффект обычно связывают с наличием химических примесей, дефектами кристаллической решетки, дислокациями, ближним магнитным порядком и, предположительно, более сложным поведением термодинамического потенциала. Определенные аномалии теплоемкости, магнитной восприимчивости и МКЭ могут наблюдаться при температурах как выше, так и ниже  $T_C$ .

Из-за наличия так называемых «хвостов» спонтанной намагниченности и влияния парапроцесса значения температуры Кюри, найденные различными экспериментальными методиками, могут значительно различаться, особенно в случае многокомпонентных сплавов [39]. Ниже перечислены относительно простые и хорошо известные экспериментальные методы определения  $T_{c}$ :

1) по максимуму температурного коэффициента электрического сопротивления  $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$ ; [39]

2) по максимуму отрицательного гальваномагнитного эффекта (обусловленного

парапроцессом) –  $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$ ; [39]

- по исчезновению спонтанной намагниченности *M*(*T*), или по минимуму зависимости производной *dM/dT* [40];
- 4) по обращению в нуль начальной проницаемости [39];
- 5) из изотермических измерений теплоемкости C<sub>magn</sub>(T) в нулевом и ненулевом магнитном полях. В точке Кюри наблюдается максимум производной теплоемкости [38].

Хотя гальваномагнитные эффекты измеряются в методах 1) и 2), экстремальные значения этих эффектов (положение которых фактически определяет температуру Кюри) наблюдаются в областях, где значения спонтанной намагниченности все еще существенны. Как следует из анализа работ [39, 41], ни одну из экспериментальных свойство спонтанной намагниченности методик. использующих (1-3)нельзя рассматривать как достаточно надежную в силу того, что все они сильно зависят от существования «хвостов» спонтанной намагниченности. Они возникают из-за «остатков» спонтанной намагниченности выше  $T_{C}$ . В соответствии с термодинамической теорией, эти «остатки» не должны существовать при температуре выше T<sub>c</sub>, но в реальности они наблюдаются. Именно поэтому, процедура определения спонтанной намагничивания намагниченности линейной экстраполяцией кривых истинного к нулевому полю не может применяться вблизи температуры Кюри, так как в температурном интервале  $\Delta T$  около  $T_C$  кривые существенно нелинейны. Это особенно заметно в сплавах, где разница в определении температуры Кюри различными методами увеличивается с ростом концентрации немагнитного элемента в сплаве. Таким образом, чем шире температурный интервал  $\Delta T$ , на котором наблюдается магнитный фазовый переход, тем больше разница в значениях  $T_c$ , определенных различными методами.

Определение температуры Кюри по температурному ходу начальной проницаемости вследствие влияния парапроцесса, который может быть значителен, и наличия «хвостов» спонтанной намагниченности (особенно в сплавах) является наименее точным методом. Вблизи температуры Кюри наблюдаются слабые магнитная анизотропия и магнитострикция, в связи с чем смещения и вращения спинов могут происходить даже в случае слабых магнитных полей. В сильных полях процесс намагничивания

ферромагнетика осуществляется за счет парапроцесса (процесс истинного намагничивания), который является доминирующим в этом случае и практически полностью определяет ФМ состояние вещества. Парапроцесс состоит в «довороте» по И орбитальных направлению магнитного поля спинов магнитных моментов, разупорядоченных за счет теплового движения. Так как максимум на температурной зависимости теплоемкости тоже может быть сильно «размыт», точное определение температуры Кюри этим методом представляет определенные трудности.

Были сделаны попытки определить температуру Кюри по температурной зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивной силе [39]. Этот способ, однако, неприемлем, так как эти магнитные характеристики в ферромагнитном образце могут иметь конечное значение и выше  $T_c$ , где существуют «остатки» самопроизвольной намагниченности (ФМ кластеры).

Более точными методами определения  $T_C$  являются использование эффекта Мессбауэра и нейтронографии [42,43]. В первом случае можно наблюдать исчезновение сверхтонкого магнитного поля на ядрах (СТМП) при температуре Кюри. При втором подходе изотермические измерения магнитного рассеяния тепловых нейтронов позволяют наблюдать разрушение дальнего магнитного порядка при  $T_C$ . Эти методы определения  $T_C$  не являются широко используемыми в силу достаточной сложности экспериментального оборудования и относительно высокой стоимости подобных исследований.

В середине 1950-х гг. сотрудники кафедры общей физики для естественных факультетов физического факультета МГУ К.П. Белов и А.Н. Горяга предложили новую методику точного определения  $T_C$  из измерений намагниченности [41]. В западной научной литературе этот метод более известен как метод Аррота, хотя аналогичный методу Белова-Горяги метод был предложен Арротом на год позже советских ученых [44].

В методе Белова-Горяги используется разложение Ландау термодинамического потенциала [45]  $\Phi$  в ряд по степеням намагниченности с соответствующим коэффициентом при каждой степени.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 + \dots$$
(7)

В состоянии термодинамического равновесия  $\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 0$ , используя приведенные значения намагниченности,  $\sigma$ , и температуры,  $\tau$ ,

$$\sigma = \frac{M}{M_0}, \tau = \frac{T}{T_c},\tag{8}$$

где  $M_0$  - намагниченность насыщения,  $T_C$  - температура Кюри, соотношение (7) преобразуется к виду

$$H = a\sigma + b\sigma^3 + c\sigma^5 + \dots \tag{9}$$

Коэффициенты в правой части соотношения (9) являются функциями приведенной температуры и раскладываются в ряд Тейлора в окрестности температуры Кюри, то есть при  $\tau = 1$ . Выражение для коэффициента *а* приведено в [46]

$$a(\tau) = a(1) + a'(1)(\tau - 1) + \frac{1}{2}a''(1)(\tau - 1)^2 + \dots$$
(10)

Коэффициент *а* может быть определен из изотермических полевых зависимостей намагниченности, и, так как при  $T = T_C a=0$ , данное свойство может быть использовано для определения температуры Кюри.

Таким образом, рассмотрев возможные экспериментальные методы определения температуры Кюри, а также зная, что максимум МКЭ наблюдается вблизи точек магнитных фазовых переходов, необходимо выяснить, как соотносятся точка расположения максимума МКЭ и истинное значение температуры Кюри на самом деле.

# 1.3.4 Поведение аномалий магнитотепловых свойств и универсальная кривая для магнитной части энтропии

Адиабатическое изменение температуры вычисляется по формуле [34]

$$\Delta T_{ad}(T,H) = T_F - T_0 = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T,H)_p} \times \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH , \qquad (11)$$

где  $\Delta T_{ad}(T)$  - величина МКЭ,  $H_1$  - величина начального магнитного поля, при которой начальная температура образца равна  $T_0$ , и  $H_2$  - величина конечного магнитного поля,

при которой температура образца равна  $T_{F.}$  Таким образом, температура, при которой МКЭ достигает максимальной величины при данном изменении поля  $\Delta H = H_F - H_0$ ,

зависит как от поведения величины  $\left(\frac{T}{C(T,H)_p}\right)$ , так и от поведения производной

намагниченности по температуре при постоянном магнитном поле  $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H}$ .

Очевидно, что значение МКЭ велико, когда  $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H}$  велика, а C(T,H) мала

при одной и той же температуре *T*. При этом аномалии расположения  $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H}$  и

*С(Т,Н)*, в общем случае, не совпадают. Следует отметить, что соотношения (7) и (8) могут быть получены из общих принципов термодинамики, но эти соотношения не способны описать МКЭ в случае идеальных фазовых переходов первого рода, при которых

 $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H}$  не существует (терпит разрыв). Как было теоретически показано и экспериментально проверено в работах [38,47] точное положение точки максимума МКЭ в простом ферромагнетике должно быть выше температуры максимума теплоемкости

в нулевом магнитном поле в соответствии со следующим соотношением

$$\Delta T_{ad}(T, H_0)_{\text{max}} = -T_0 \Delta C(T, H), \qquad (12)$$

где

$$\Delta C(T,H) = \frac{C(T_0,0) - C(T_F,H)}{C(T_0,0)},$$
(13)

где *T<sub>F</sub>* конечная температура образца.

Справедливость соотношения (12) была экспериментально проверена для различных магнитных материалов в полях до 10 Тл [48]. В случае слабых магнитных полей и/или относительно высоких температур, (например, когда  $T_0$  близка к комнатной температуре) величина  $\frac{\Delta T(T_0, H)_{\text{max}}}{T_0}$  мала и ею можно пренебречь. Таким образом,

соотношение (12) при температуре  $T_{\max}(H)$ , в которой достигается экстремальное значение МКЭ (максимум или минимум), может быть переписано в следующем виде

$$C(T_{\max}, 0) \cong C(T_F, H), \tag{14}$$

В течение последнего десятилетия точное понимание природы этой точки на температурной шкале и ответ на вопрос, почему максимум МКЭ расположен вблизи нее, еще не найден и требует более детального теоретического и экспериментального исследования. Необходимо обратить внимание на то, что в предыдущих работах было показано, что магнитные материалы могут иметь несколько таких температур, связанных с соответствующими превращениями магнитной структуры [38,47].

Таким образом, с одной стороны, влияние магнитного поля на величину максимума МКЭ в случае сильных полей известно из литературы. С другой стороны, поведение аномалий магнитокалорического эффекта, намагниченности, изменения магнитной части энтропии и теплоемкости (их относительное месторасположение и сдвиг в поле относительно друг друга) в случае слабых полей до сих пор не достаточно хорошо исследовано. Например, в работе [16] отмечено, что максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур в сильных полях, но ничего не сказано о причинах того, почему на рисунке 7 указанной работы (зависимость в поле 2 Тл) (см. рисунок 2 настоящей работы) температура, в которой находится максимум теплоемкости, очевидно, ниже соответствующей температуры для зависимости в нулевом поле.



**Рисунок 2.** Зависимость теплоемкости монокристалла гадолиния от температуры [16].

Для косвенных методов определения величины МКЭ существует универсальная кривая для изменения магнитной части энтропии,  $\Delta S_{magn}$ , в материалах с фазовым переходом второго рода. Была предложена феноменологическая процедура [49] ее

построения, которая не требует знания ни уравнения состояния, ни критических экспонент материала.

Было показано, что температурные зависимости магнитной части энтропии, индуцированной различными по величине магнитными полями, при соответствующем нормировании осей энтропии и температуры сходятся в одну универсальную кривую  $\Delta S_{magn}(T)$ . Нормирование оси температуры проводилось в соответствии с формулами:

$$\Theta = (T - T_C) / (T_{r1} - T_C); T \ge T_C$$
  

$$\Theta = -(T - T_C) / (T_{r2} - T_C); T \le T_C,$$
(15)

где  $\Theta$  - относительная (перенормированная) температура, T - температура образца,  $T_{r1}$  и  $T_{r2}$  – температуры вспомогательных точек, выбранных на зависимости  $\Delta S_{magn}(T)$  выше и ниже температуры Кюри  $T_{\rm C}$ . Вместо температуры Кюри при расчете по формулам (15) может использоваться температура, соответствующая максимуму на кривой  $\Delta S_{magn}(T)$ . Ось  $\Delta S_{magn}(T)$  нормировались в соответствии с формулой:

$$\Delta S'_{magn} = \Delta S_{magn} / \Delta S^{max}_{magn}, \qquad (16)$$

где  $\Delta S'_{magn}$  - относительная (перенормированная) энтропия,  $\Delta S_{magn}$  – исходная энтропия,  $\Delta S^{\max}_{magn}$  - максимальное значение изменения магнитной части энтропии на кривой  $\Delta S_{magn}(T)$ . Таким образом, максимум на кривой  $\Delta S_{magn}(T)$ по перенормированной оси энтропии (ординат) соответствовал единице, а по перенормированной оси температур (абсцисс) – нулю.

Подобная процедура позволяет применять универсальную кривую для предсказания поведения материала в различных условиях, недоступных в лаборатории (экстраполяции по полю или температуре), для увеличения информативности экспериментальных данных, а также в качестве простой проверочной процедуры при описании свойств материалов.

Было показано, что данная техника может успешно применяться для описания различных семейств магнитомягких аморфных сплавов [50, 51] (для которых она, собственно, и разрабатывалась). Определялись полевые и температурные зависимости адиабатического изменения температуры в серии образцов одинаковой природы, например, в серии сплавов  $A_xB_{1-x}$ , где A и B – компоненты сплава, *x* – относительная

концентрация компоненты. Проведенные исследования показали, что для одной серии образцов аморфного сплава FeMoCuB значения и поведение критических индексов  $\beta$  и  $\delta$  в зависимости от температуры не изменяется на протяжении всей серии. Критические индексы не являются взятыми из теории разложения Ландау термодинамического потенциала, а только лишь определяют поведение магнитотепловых свойств материала (намагниченность *M*, изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}(T)$  и т.д.) вблизи температуры Кюри. Следовательно, не изменяется и характер универсальной кривой от образца к образцу в пределах серии образцов одинаковой природы.

Впоследствии метод был распространен на ряд редкоземельных кристаллических материалов [52]. Теоретической основой построения универсальной кривой являются законы «скейлинга» [53]. В настоящей работе теоретическое обоснование феноменологической процедуры построения универсальной кривой для изменения магнитной части энтропии [53] было распространено на соответствующую процедуру для адиабатического изменения температуры.

В работе [54] исследовались зависимости удельной теплоемкости образца  $C_p$  от  $\frac{t}{H^{1/\Delta}}$ , где  $t = (T_C - T)/T_C$ , T - температура образца,  $T_C$  - температура Кюри, H - приложенное магнитное поле,  $\varDelta$  - критический показатель. Было показано, что эти

зависимости также сходятся в одну эталонную кривую зависимости  $C_p(\frac{I}{H^{1/\Delta}})$ .

Так как величина  $\Delta T_{ad}$  может быть выражена из термодинамических соотношений через изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}$  и удельную теплоемкость образца  $c_p$  в соответствии с формулой:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta S_{magn}T}{c_P},\tag{17}$$

где *T* - температура образца, то и зависимости адиабатического изменения температуры материала от температуры, измеренные для разных величин магнитного поля, должны сходиться в одну универсальную кривую зависимости адиабатического изменения температуры от температуры.

Однако, обоснование такого подхода основывалось на сильном упрощении: либо необходима слабая зависимость теплоемкости от поля, что позволило бы свести описание

полевой зависимости  $\Delta T_{ad}$  к описанию  $\Delta S_{magn}$ , либо предположение о том, что если теплоемкость определяется полем вблизи точки Кюри, то, соответственно, и адиабатическое изменение температуры должно им так же определяться. Таким образом, в рассмотренных работах не предложена феноменологическая процедура построения универсальной кривой непосредственно для адиабатического измерения температуры. Кроме того, процедура экспериментальной проверки правильности предложенной процедуры представляется более легкой, так как она сводится к непосредственному измерению величины МКЭ в различных материалах.

#### 1.2 Магнитные свойства и фазовая диаграмма металлического тербия

Свободные атомы редкоземельного элемента тербия (Тb) имеют относительно высокие значения эффективного магнитного момента в ряду редкоземельных металлов (P3M) - экспериментальное значение  $\mu_{eff}$  - 9,34  $\mu_B$  для одного магнитного иона [17]. Результаты магнитных измерений на металлическом поликристаллическом тербии в температурном интервале от 4 до 375 К и в диапазоне магнитных полей от 50 Э до 18 кЭ были представлены в работе [55]. Измерения намагниченности во внешнем магнитном поле 50-800 Э показали существование перехода типа порядок-беспорядок из АФМ в ПМ фазу при температуре ~ 230 К. Кроме того, в работе было сделано предположение о существовании слабо связанного АФМ упорядочения (в то время, неизвестного типа) в температурном интервале между ~ 218 и 230 К, которое не существует в полях, превышающих 200 Э, и из которого тербий переходит в ФМ состояние. При температуре ниже 218 К Ть является обычным ферромагнетиком. Несколько лет спустя после выхода указанной работы магнитные измерения вдоль всех кристаллографических направлений были проведены уже на монокристаллическом образце Ть в работе [56]. Результаты, в целом, совпали с результатами для поликристаллического образца, при этом более точно были определены температуры Кюри и Нееля, значения которых составили 221 К и 229 К, соответственно.

Кристаллическая структура тербия была исследована методом упругого рассеяния тепловых нейтронов в работе [57]. Было показано, что в узкой области АФМ упорядочения магнитная структура имеет характер геликоида, или спирали, то есть является неколлинеарной. Спины в геликоидальной структуре образуют поверхность спирали и, таким образом, при данном типе структуры могут быть выделены отдельные слои с различными ориентациями спинов. Для Тb было показано, что угол поворота спина между слоями меняется от 20,5°/слой при температуре Нееля до 18,5°/слой в точке перехода АФМ-ФМ при температуре 218 К. Кроме того, было продемонстрировано, что

в ферромагнитном состоянии направления магнитных моментов находятся в базисной плоскости. Оценка магнитного момента на один атом Тb дала значение 9,0  $\mu_B$ , что хорошо согласуется с теоретическими расчетами для трехвалентного иона. Анализ картины нейтронографии показывает, что, подобно переходу АФМ-ФМ в диспрозии, в тербии также наблюдается сложный магнито-структурный фазовый переход, причем не только вблизи температуры Кюри (в нулевом поле), но и при наличии ненулевого внешнего магнитного поля. Кристаллографическая симметрия в точке фазового перехода при этом понижается с гексагональной (ГПУ структура) до орторомбической.

В работе [58] было доказано, что фазовый переход между ФМ и геликоидальной структурами является фазовым переходом первого рода. Более того, в этой работе была определена температура Нееля, равная ~ 226 К, и было показано, что в непосредственной близости от этой температуры степень дальнего порядка геликоидальной структуры меняется по закону  $(T_N - T)^{0,20\pm0,01}$ . В свою очередь, угол поворота спина меняется от 20,7° при 226 К до 16,5° при 216 К, что находится в хорошем согласии с предыдущими результатами [57].

Были выполнены нейтронографические исследования на монокристаллическом Тb при высоком давлении [59]: была измерена зависимость угла поворота спина в геликоиде от давления при значениях внешнего давления до 6 кбар и при температурах выше 80 К. Относительное изменение угла поворота спина при изменении давления слабо зависит от температуры. Полученные значения ~  $20 \times 10^{-3}$  град/кбар были удовлетворительно объяснены в рамках соответствующей теоретической модели. Также были получены зависимости температур фазовых переходов (Кюри и Нееля) от давления. Согласно авторам работы, температурный интервал существования ГАФМ структуры медленно расширяется со скоростью 0,3±0,12 К/кбар. Одни из последних на сегодняшний день нейтронографических исследований были описаны в работе [60]. Измерения проводились в диапазоне 220-233 К. Авторам удалось измерить значение температуры Кюри с высокой точностью, получив при этом значение для тербия, равное 230,7±0.2 К.

Кроме магнитных фаз, существование которых хорошо доказано различными экспериментальными методами, вопрос о существовании неколлинеарной магнитной структуры типа «веер» в тербии до сих пор остается открытым. Приложение внешнего магнитного поля в базисной плоскости приводит к искажению геликоидального АФМ упорядочения в слабых полях. Согласно теоретическим вычислениям, проведенным в работе [61], в более высоких полях магнитные моменты, имеющие компоненты, антипараллельные магнитному полю, поворачиваются по направлению поля при некотором его критическом значении и образуют веерную структуру. Идея наблюдения

веерной фазы в тербии впервые возникла после того, как переход из веерной в ФМ фазу был впервые обнаружен по минимуму на полевой зависимости упругой константы с33 Dy [62]. Подобно диспрозию, аномалия упругой в металлическом константы (минимальное значение с<sub>33</sub> в полях выше 3,5 кЭ в температурном диапазоне 214-218 К на рисунке 3d [63]), наблюдаемая в работе [63], была интерпретирована, как характерная черта существования веерной фазы в металлическом тербии. Однако авторы отмечают, что вместо веера в тербии также может наблюдаться искаженная геликоидальная обширными областями ферромагнитного структура с упорядочения, которые образовались из доменных стенок, ориентированных параллельно направлению поля. Из-за таких достаточно противоречивых предположений они не включили веерную фазу в фазовую диаграмму тербия (рисунок 5 указанной работы), а также не указали конкретный диапазон магнитных полей и температур, в которых данная фаза существует. Позднее, существование веерной фазы в редкоземельных металлах типа диспрозия было теоретически доказано в работе [64]. Авторы рассматривали веер как эволюцию спиральных структур, происходящую по мере увеличения магнитного поля, но в то же время в статье указано, что на поведение перехода из фазы ФМ или ГАФМ в веерную могут оказывать влияние различные факторы (в том числе, чистота образца, которая может приводить к различным конфигурациям доменных стенок), поэтому существование или отсутствие веера в тербии должно проверяться в каждом конкретном случае. В ходе анализа литературных данных было обнаружено, что веерная фаза в тербии экспериментально наблюдалась только один раз с помощью измерений упругих и ультразвуковых свойств во внешнем магнитном поле [65] (при этом, значения критических полей, определенные в данной работе, не были скорректированы с учетом размагничивающего фактора). Никакие другие экспериментальные методики до сих пор не выявили существования веерной фазы в металлическом тербии. Так, например, измерения МКЭ на монокристаллическом тербии в слабых магнитных полях < 0,1 Тл в температурном интервале 220-230 К показали существование трикритической точки при 228,5 К, и позволили авторам работы [66] построить магнитную фазовую диаграмму в базисной плоскости, но в статье также было указано, что магнитокалорическими методами представляется невозможным определить границы существования веерной фазы на диаграмме. Таким образом, в имеющейся на сегодняшний день литературе не удалось обнаружить фазовой диаграммы тербия с веерной фазой. Исключением является работа [67], в которой путем объединения данных измерений упругих, магнитных и магнитокалорических свойств авторам удалось построить фазовую диаграмму, которая, в основном, повторяет построенные ранее, и вместе с тем, содержит фазу типа «веер»

в интервале полей 100-300 Э и в температурном диапазоне 222-228 К. За пределами указанной области промежуточная веерная фаза подавлена.

В работе [68] была измерена теплоемкость тербия в температурном диапазоне 15-350 К. При температуре 227,7 К на зависимости наблюдалась  $\lambda$ -аномалия. Кроме того, аномалия также наблюдалась при температуре ~ 220 К. В работе [69] была проведена оценка магнитного вклада в теплоемкость. Наблюдаемое поведение магнитной части теплоемкости  $C_M$  находилось в хорошем согласии с данными из измерений намагниченности и электрического сопротивления.

Магнитострикция монокристаллов Ть была измерена при температуре 4-350 K в магнитных полях до 30 кЭ в работе [70]. Авторы использовали уже известные данные о том, что магнитные моменты в ФМ состояния находятся в базисной плоскости, что позволило вычислить две константы магнитострикции в случае приложенного в базисной плоскости магнитного поля. Две другие константы были вычислены путем экстраполяции кривых магнитострикции из ПМ области. Наведенная магнитострикция и измерения теплового расширения монокристаллов тербия измерялись во внешних полях от 17,5 до 19,5 кЭ в работе [71]. Большие положительные значения наведенной магнитострикции, зависящие ОТ величины магнитного поля, были получены вдоль направления (0001) в полях, приложенных вдоль оси (1010). Большая отрицательная аномалия магнитострикции наблюдалась при 224 К. Изменение упругой константы С<sub>33</sub> в тербии исследовалось как функция температуры в интервале 200-230 К, и магнитного поля, приложенного вдоль оси легкого намагничивания (ось b в тербии) [63]. Наблюдаемые аномалии упругой константы позволили авторам построить магнитную фазовую диаграмму. Значения температуры Кюри и температуры Нееля 219.5 K и ~ 230 К, соответственно. Значения критических полей также были определены как функции температуры. В силу того, что значения полей, определенные авторами, более чем в два раза отличались от ранее опубликованных значений, был сделан вывод о том, что чистота образца играет определяющую роль при определении границ существования АФМ упорядочения в тербии.

Влияние гидростатического давления на магнитные фазовые переходы в тербии было исследовано в диапазоне от 40 К до комнатных температур в работе [72]. В случае приложения давления регион АФМ упорядочения в тербии становится очень узким, и достаточно трудно различить положения температуры Кюри и температуры Нееля. Таким образом, "единая" температура фазового перехода изменялась со скоростью -1,0 К/кбар. Влияние всестороннего сжатия на намагниченность монокристаллов тербия в температурном диапазоне 80–330 К в полях до 14 кЭ исследовалось в работе [73].

В результате была построена магнитная фазовая диаграмма, на которой наблюдалась только одна аномалия вблизи T $\approx$ 223 K, вызванная тем, что угол геликоида при такой температуре и соответствующем давлении имеет значение 18°. Данное явление было объяснено тем, что при этой температуре магнитная и кристаллическая структуры в тербии соизмеримы. Значение угла геликоида при этом соответствует такому случаю, когда магнитный момент отдельного слоя совпадает по направлению с осью легкого намагничивания *b* в тербии.

Влияние внешнего давления на магнитную фазовую диаграмму было исследовано в работе [74]. Было показано, что в случае внешнего давления, равного 8,5 кбар, диапазон существования геликоидального АФМ упорядочения расширяется с 221 – 230 К (~9 К) до 208 – 222 К (~14 К). В работе [75] было показано влияние давления, приложенного вдоль оси гексагональной симметрии, на температурные зависимости магнитной восприимчивости. Авторы показали, что температурный интервал, в котором существует ГАФМ структура, резко сужается, и когда давление вдоль оси превышает 680 бар, геликоидальное упорядочение полностью исчезает. При этом можно отметить различие в поведение магнитных структур в случае приложения одноосного (вдоль оси) и гидростатического (всестороннего) давления. Одноосное давление подавляет геликоидальную фазу, тогда как всестороннее сжатие приводит к расширению области ее существования. Похожий результат был получен В работе [76], когда монокристаллический образец тербия исследовался с приложением как одноосного, так и всестороннего давления. Для каждого случая были построены две разные *p*-*T* (давление *vs* температура) фазовые диаграммы, и на их основе была построена трехмерная магнитная фазовая диаграмма тербия - температура vs параметры кристаллической решетки (a-c-T). Такая 3D диаграмма показала наличие только парамагнитной, ферромагнитной и геликоидальной АФМ фаз в тербии.

Магнитная восприимчивость при высоком давлении изучалась в работе [77]. Было обнаружено, что температуры магнитных фазовых переходов монотонно снижаются при увеличении давления. В противоположность предыдущим исследованиям, авторы не нашли доказательств существования переходов из одной магнитной фазы в другую, вызванных внешним давлением.

Теоретическое изучение магнитной анизотропии в нулевом магнитном поле проводилось в работе [78]. В терминах мультипольных моментов ионов РЗМ были рассчитаны температурные зависимости констант анизотропии металлического Tb с использованием доступных значений параметров кристаллического поля. Результаты оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Таким образом, как следует из данных магнитных измерений и нейтронной дифракции в нулевом магнитном поле тербий является ферромагнетиком ниже температуры Кюри (*T<sub>C</sub>* ~221 К) и становится парамагнетиком выше температуры Нееля (*T<sub>N</sub>* ~229 К). Неколлинеарная АФМ структура типа геликоида существует в диапазоне температур 221 – 229 К. Переход ФМ-АФМ является фазовым переходом первого рода, тогда как переход АФМ-ПМ - второго рода. В ФМ состоянии магнитные моменты отдельных атомов лежат в базисной плоскости. В более высоких магнитных полях в тербии может наблюдаться веерная структура (аналогично диспрозию), однако данный вопрос по-прежнему остается открытым. Данные теплоемкости, в основном, подтверждают результаты магнитных измерений за исключением ряда пиков, наблюдаемых в низкотемпературной области. Существование этих пиков было приписано наличию посторонних примесей в образцах, так как соответствующие им переходы не были обнаружены никаким другим методом исследования, включая нейтронографию. Исследование объемной магнитострикции и поведения упругих констант в тербии показало их зависимость от кристаллографического направления и не было напрямую связано с характером магнитного упорядочения в металле. Изучение свойств металла при внешнем давлении показало, что одноосное давление подавляет фазу ГАФМ, при этом смещая температуры Кюри и Нееля в сторону более высоких и более низких температур, тогда как гидростатическое давление, соответственно, наоборот, способствует расширению области существования АФМ упорядочения. Несмотря на это, было доказано, что никакое давление не может вызвать магнитные фазовые переходы в тербии. Существование всех магнитных структур, наблюдаемых в тербии, сильно зависит от параметров кристаллического поля, точные значения которых по-прежнему экспериментально не определены.

Таким образом, проведенный детальный анализ литературы показывает, что в предыдущих работах не проводилось комплексное исследование (с привлечением целого ряда экспериментальных методик) магнитных фаз и структур, существующих в металлическом тербии. Кроме того, необходимо отметить, что кажлая экспериментальная методика обладает разной восприимчивостью (чувствительностью) к изменению магнитных свойств, связанному с возникновением в материале разных типов магнитного упорядочения. Разброс экспериментальных значений критических точек, определенных разными методами, хорошо заметен на фазовой диаграмме (как будет показано ниже), поэтому использование только одной методики и построение на ее основе фазовой диаграммы, как делалось в большинстве предыдущих работ, представляется в данном случае не вполне корректным. Кроме того, в большинстве работ не приводятся

сведения о чистоте и степени совершенства структуры используемых образцов, что также не позволяет проводить сравнение полученных в предыдущих работах результатов и, кроме того, оценивать их достоверность. Все вышесказанное, как будет ясно из дальнейшего, в полной мере относится также и к металлическому гольмию.

### 1.3 Гольмий

#### 1.3.1 Исследование магнитных и магнитотепловых свойств металла

Свободные атомы тяжелого редкоземельного элемента гольмия (Но) обладают одними из наибольших магнитных моментов в ряду лантанидов,  $\mu_{eff} = 10,5 \ \mu_B$  [17]. В металлическом гольмии наблюдается множество магнитных фазовых переходов по мере изменения температуры и магнитного поля.

Экспериментальное изучение магнитных свойств и магнитных структур Но началось в середине 1950-х гг. Магнитные измерения в низкотемпературной области выявили переход АФМ-ПМ при 131 К, и второй, ферромагнитный, переход при 20 К [79]. Значительная магнитная анизотропия была обнаружена в базисной плоскости кристалла [80]. Измерения намагниченности монокристаллов гольмия в импульсных магнитных полях в базисной плоскости до полей 165 кЭ были выполнены в работе [81]. Результаты выявили значительную величину магнитной анизотропии между осями *a* и *b* (здесь, ось *a* совпадает с кристаллографическим направлением [1010], а ось *b* соответствует направлению [1120] в гексагональной решетке кристалла) в магнитных полях до 150 кЭ. Анизотропия была объяснена как результат зависящего от выбора кристаллографического направления смешивания нижних энергетических уровней трехвалентного иона Ho<sup>3+</sup> [82].

Измерения теплоемкости на поликристаллическом гольмии показали существование двух различных пиков: сильная λ-аномалия при 131,4 К и слабый пик при 19,4 К, величина которого зависела от предыстории измерений [83].

Исследования упругого рассеяния тепловых нейтронов в диапазоне температур от комнатной до 4,2 К на монокристаллических образцах в отсутствие магнитного поля были выполнены в работе [84]. Ниже температуры Нееля 133 К, магнитные моменты образуют ориентированную вдоль оси *с* геликоидальную структуру. Ниже 20 К наблюдается коническая структура, в которой магнитный момент 1,7  $\mu_B$  параллелен оси *с*. Конфигурация моментов в базисной плоскости при 4,2 К - искаженный геликоид, в котором магнитные моменты величиной 9,5  $\mu_B$  группируются вокруг направления легкого намагничивания *b* в базисной плоскости. Нейтронографические данные, полученные во внешних магнитных полях до 22,3 кЭ [85] показали, что при низких

температурах ось *b* является осью легкого намагничивания. При высоких температурах во внешнем поле, ориентированном вдоль оси *b* в гольмии формируется область ФМ упорядочения, в котором моменты направлены вдоль легкой оси. При этом гольмий проходит через одну или две (в зависимости от температуры) промежуточные фазы типа веер. При температуре 50 К в гольмии наблюдалось четыре промежуточных фазы, по результатам нейтронографии и измерений намагниченности была построена схематическая фазовая диаграмма. При 4,2 К внешнее магнитное поле индуцирует переход из геликоида в состояние с коллинеарной ФМ структурой без прохождения через какие-либо промежуточные фазы. При температуре выше 45 К тот же переход осуществляется через две промежуточные фазы I и II. В диапазоне между 39 и 45 К промежуточная фаза II не наблюдается; переход в ФМ состояние происходит только через промежуточную фазу I. Между 20 и 39 К в гольмии наблюдается единственный переход. При температуре ниже 20 К наблюдается переход из ФМ структуры типа конуса, магнитный момент которой перпендикулярен базисной плоскости к ферромагнитной структуре с магнитным моментом, направленным вдоль оси *b*.

Магнитострикционные эффекты вдоль трех кристаллографических направлений измерялись от комнатных температур до 4,2 К в диапазоне магнитных полей от нулевого до 30 кЭ в работе [86]. Аномалии зависимостей магнитострикции наблюдались около 132 и 20 К. Зависимости модуля Юнга, E, от температуры и магнитного поля измерялись вдоль оси b в работе [87]. Было обнаружено, что магнитный фазовый переход ПМ-ГАФМ, происходящий при температуре Нееля,  $T_N$ =123,5 К, сопровождается резким минимумом на температурной зависимости E(T).

Магнитные свойства Но при высоком давлении исследовались с помощью ас магнитной восприимчивости в работе [77]. Было показано, что температура Нееля монотонно уменьшается с увеличением давления и окончательно исчезает при давлении 12,4 ГПа. Переход при температуре Кюри (20 К) находился вне температурных рамок использованного авторами криостата, потому в работе не удалось получить зависимость температуры Кюри от давления. В противоположность предыдущим исследованиям авторам удалось найти доказательств каких-либо переходов не ИЗ одной магнитоупорядоченной фазы в другую, вызванных внешним давлением.

В работе [88] изучалось магнитосопротивление монокристаллических образцов гольмия. В работе были построены фазовые диаграммы, и доказано существование дополнительной стабильной промежуточной фазы между АФМ и коническим ФМ упорядочением.

В 1980-х гг. было открыто два новых класса магнитных структур: структуры типа спин-слип (spin-slip) и веерные фазы со структурой геликоида (helifans). При помощи синхротронного излучения в работе [89] было показано, что магнитная структура несоизмеримой спиральной фазы в Но между 18 и 30 К состоит из областей соизмеримости, разделенных массивами несоизмеримых структур типа спин-слип. Другие данные нейтронографии показали существование дополнительных магнитных структур типа спин-слип [90]. В работе [91] аномалии при 21, 42, и 98 К наблюдались на температурных зависимостях намагниченности, и это был единственный до настоящего времени случай, известный из литературы, когда переходы типа спин-слип были обнаружены с использованием результатов магнитных измерений. В работе [92] было показано существование ферримагнитной структуры типа спин-слип. В работе [93] были проведены исследования монокристалла гольмия методом рентгеновской дифракции, и показано, что магнитные фазовые переходы являются следствием изменения параметра кристаллической решетки *с*.

В теоретической работе [94] было показано, что конкретные характеристики общей для всех тяжелых РЗМ особенности – перехода от ФМ структуры к несоизмеримому упорядочению – связаны с уменьшением объема элементарной ячейки с ростом атомного номера элемента в ряде лантанидов.

В целом ряде работ представлены магнитные фазовые диаграммы гольмия [85,87,93,21], но в них имеются существенные различия. В частности, это связано с тем, что ранее использовались образцы неизвестной, и часто, низкой, чистоты. Аналогично металлическому тербию анализ литературы показывает, что подробное изучение магнитотепловых свойств металлического гольмия с использованием целой серии различных экспериментальных методик в случае магнитных полей, приложенных вдоль различных кристаллографических направлений, на высокочистых монокристаллических образцах, вырезанных из одного куска металла, до сих пор не проводилось.

#### 1.3.2 Явление Андреевского отражения

Явление Андреевского отражения - это отражение носителей заряда (электронов и дырок) в металле, находящемся в нормальном состоянии (*N*), от границы со сверхпроводником (*S*); при этом происходит изменение знаков заряда носителей:

превращение электрона в дырку или дырки в электрон. Ввиду сохранения энергии носителей и практически точного сохранения импульса при Андреевском отражении происходит изменение направления вектора скорости носителя заряда на противоположное. Вместо классического закона зеркального отражения, отраженный носитель заряда движется точно назад [95,96]. Возникновение явления обусловлено наличием щели  $\Delta$  в энергетическом спектре электронов сверхпроводника. Если энергия носителя E заряда меньше величины щели  $\Delta$ , носители заряда не могут проникнуть в сверхпроводник. В то же время они обладают импульсом  $p \gg \Delta/v$ , где v - скорость носителя заряда, так как в металле  $p \approx p_F$ , где  $p_F$  – импульс Ферми. При отражении от границы *N/S* тангенциальная компонента импульса  $p_{\parallel}$  сохраняется точно, а перпендикулярная компонента  $p_{\perp}$  может измениться лишь на величину  $\delta p_{\perp} \leq \Delta/v$ . Если угол падения  $\varphi_i$  далек от 90°, то  $\delta p_\perp \ll p_\perp$ , поэтому обычное зеркальное отражение, при котором  $\delta p_{\perp} \approx p_{\perp}$ , невозможно. Малые изменения импульса  $\delta p \approx \Delta / v$  соответствуют переходу с электронной ветви энергетического спектра нормального металла на дырочную. При Андреевском отражении электрон (*p* > *p<sub>F</sub>*) подхватывает другой с антипараллельным импульсом, меньшим *p<sub>F</sub>*, и образует куперовскую пару, распространяющуюся без потерь вдоль поверхности сверхпроводника [97]. В нормальном металле остается дырка с импульсом, противоположным импульсу электрона, что соответствует изменению знака скорости носителя заряда. При  $E > \Delta$  вероятность явления уменьшается, а если  $E \gg \Delta$ , оно не происходит. В случае контакта сверхпроводник/ферромагнетик (S/F) обычная куперовская пара в синглетном

состоянии проникает в ферромагнитный материал на глубину порядка  $\xi_F = \sqrt{\frac{\hbar D_F}{E_{ex}}}$ из-за

нарушения связи в куперовской паре в результате действия обменного поля ферромагнетика [98] (где  $D_F$  - коэффициент диффузии,  $E_{ex}$  - обменная энергия ферромагнетика [99]. В сильных ферромагнетиках величина  $E_{ex}$  велика, и  $\xi_F$  составляет порядка 1 нм при низких температурах); однако в последнее время были разработаны теоретические модели, которые предсказывают наблюдение нового эффекта близости, при котором на поверхности раздела сверхпроводник/ферромагнетик образуется куперовская пара в триплетном состоянии, глубина проникновения которой существенно превосходит соответствующую величину для пары в синглетном состоянии,  $\xi_T \gg \xi_F$ . Такой необычный эффект близости, названый в литературе «эффектом близости триплетного
состояния дальнего порядка» (LRSTPE) [100] может наблюдаться, если на поверхности раздела S/F существует область неоднородной намагниченности (рассеяние спинов в среде обусловлено сильным спин-орбитальным взаимодействием). В настоящее время считается, что состояние с неоднородной намагниченностью может существовать в магнитной системе, в которой уже есть внутренняя неоднородность, связанная с неколлинеарным спиновым упорядочением, либо которая может быть создана искусственно целым рядом способом, включая давление доменных стенок (изменение может обеспечить неоднородность), плотности доменных стенок либо такая неоднородность может быть создана в системе слоев тонких пленок из различных ФМ материалов. В любом случае смешивание спиновых состояний должно происходить близко к поверхности раздела сверхпроводник/ферромагнетик.

В литературе было высказано предположение о том, что металлический гольмий может обеспечить необходимую неоднородность намагниченности, чтобы вызвать описанный эффект близости [101]. Как было показано выше, при температуре <20 К в гольмии наблюдается неколлинеарное магнитное упорядочение типа конус, которое обеспечивает возникновение неоднородной намагниченности. В самом деле, два недавних эксперимента дали основания полагать, что в гольмии действительно наблюдается проникновение куперовской пары в триплетном состояния. В работе [102] для измерения фазово-периодических колебаний проводимости гольмия, который являлся своего рода барьером в кольцевой структуре Al/Ho/Al, использовалась Андреевская интерферометрия. В работе [103] исследовалось поведение критического тока в местах контактов в структуре Nb/Ho/Co/Ho/Nb. В обоих экспериментах толщина ФМ слоев менялась, и авторы наблюдали признаки сверхтока на глубинах, во много раз превышающих  $\xi_F$ .

Доказательства эффекта существования образования куперовской пары в триплетном состоянии также были получены и в других системах, например, соединениях Pd<sub>0.88</sub>Ni<sub>0.12</sub> и Pd<sub>0.987</sub>Fe<sub>0.013</sub> при их контакте с металлическим Со в структуре S/F1/N/F2/N/F1/S [99]; в нанопроволоке из Со со сверхпроводящими контактами из вольфрама полуметаллическом [104]; И В оксиде  $CrO_2$ при контакте со сверхпроводником NbTi [105]. В этих системах возникновение эффекта происходит скорее благодаря искусственно созданной неоднородности намагниченности, либо в результате различного спинового рассеяния на тонких пленках из различных материалов в многослойной структуре, либо из-за изменения свойств поверхности сверхпроводника, которое может возникнуть из-за случайного расположения зерен в поликристалле ферромагнетика. Как показывает анализ литературы, в этой области остается еще много

вопросов, при этом становится очевидным тот факт, что, как и предсказывает теория, эффект образования пары в триплетном состоянии очень тесно связан со свойством поверхности контакта S/F. В этом свете представляется целесообразным детально исследовать транспортные свойства по переносу куперовской пары через контакт S/F для лучшего понимания и возможного контроля процесса трансформации спинового синглета в спиновый триплет.

Согласно теоретическим представлениям для любого контакта S/F проводимость поверхности раздела играет главную роль при определении, какой эффект близости обычный синглетный или необычный триплетный – будет доминировать [106,107]. Такой баланс между синглетным и триплетным разновидностями эффекта возникает в результате конкуренции между эффектом возрастания смешивания спиновых состояний (при котором происходит разрушение куперовских пар в синглетном состоянии) и увеличением проницаемости контакта (при которой увеличивается доля куперовских пар в синглетном состоянии, проникающих в ферромагнетик из сверхпроводника). Соответственно, достаточным условием для доминирования аномального триплетного эффекта является низкая проницаемость контакта (более высокое сопротивление поверхности раздела), тогда как для контакта с низким сопротивлением будет более характерен процесс образования пар в синглетном состоянии. Экспериментальная методика, использующая эффект Андреевского отражения при точечном контакте (PCAR), является, вероятно, одним из наилучших способов проверки данного положения, так как позволяет изменять проводимость (соответственно, и сопротивление поверхности раздела S/F) путем изменения давления, приложенного к заостренному кончику образцаконтакта.

Как следует из анализа литературы, в гольмии наблюдается большое многообразие магнитных фаз и соответствующих им переходов. Многие из них не могут быть точно определены распространенными и известными методами (например, только путем измерения намагниченности и теплоемкости). Поэтому наряду с традиционными экспериментальными методами В работе было предложено использовать экспериментальную методику Андреевской спектроскопии, в том числе, и для доказательства существования ФМ фазы типа конус в гольмии в области температур ниже 20 К в слабых магнитных полях. Аномальный эффект близости может наблюдаться, как будет показано ниже, только в случае действительного существования данной фазы в указанном интервале полей и температур.

# ГЛАВА 2. Образцы и методика измерений

## 2.1 Образцы для измерений

Все монокристаллические образцы, использованные в настоящей работе, были изготовлены в Центре по подготовке материалов в лаборатории г. Эймс (в лаборатории РЗМ г. Эймс, штат Айова, США, Materials Preparation Center at the Ames Laboratory). Во избежание разницы в химических составах монокристаллические образцы гадолиния высокочистого монокристалла. Основные были вырезаны ИЗ одного примеси в поликристаллическом металле, из которого методом деформационного отжига был получен монокристалл гадолиния, были следующими: (в ppm at.): О, 830; С, 170; N, 83; Fe, 27; Cu, 25; Si, 25 F, 20; Zn, 15; Cl, 12; и Al, 11; таким образом, исходный материал имел чистоту 99,877 ат. % относительно остальных элементов Периодической системы. Примесный анализ материала образцов (гадолиния) представлен в таблице 1. Данные взяты из официальных сертификатов материала на наличие примесей, подготовленных в Центре по подготовке материалов лаборатории Г. Эймс. в

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Li	Be											В	C	Ν	0	F	Ne
<0,002	<0,002											0,042	170,0	83,0	830,0	20,0	<0,02
Na	Mg				<b>3</b> E	ачения	я в ато	мных р	pm			Al	Si	Р	S	Cl	Ar
<0,03	<0,2				Опо	орная т	очка (	Gd=100	0000			11,0	25,0	0,18	<2,0	12,0	<0,1
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
<0,3	<0,1	0,68	0,88	<1,0	5,2	0,12	27,0	0,062	8,3	25,0	15,0	<0,06	<0,1	<0,2	<5,0	<5,0	<0,09
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
<0,07	<0,06	0,31	0,35	<0,1	<0,3		3,4	<0,07	<0,3	0,38	<0,3	<0,08	<0,3	<0,2	<0,3	0,088	<0,4
Cs	Ba		Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	T1	Pb	Bi			
<0,1	<0,2		<0,5	<2,0	5,2	2,2	<3,0	11,0	0,78	1,1	<0,6	<0,3	<0,4	<0,2			
	Ra																
	<0,2																
Лантан	ноиды	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
		0,31	0,46	1,0	<0,4		<5,0	<0,2		<6,0	<0,5	<0,1	<0,4	<0,5	<100,0	9,4	
Актин	юиды		Th		U												
			<0,2		<0,2												
Суммарная концентрация обнаруженных элементов примеси = 1270																	
Элемен	Элементы примеси с наибольшей концентрацией								С	Ν	Fe	Si	Cu	F	Zn	Cl	Al
							830,0	170,0	83,0	27,0	25,0	25,0	20,0	15,0	12,0	11,0	

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического анализа монокристаллического гадолиния на наличие примесей.

Монокристаллические образцы гадолиния в форме вытянутого параллелепипеда (прямоугольный стержень, m = 30,6 мг) с размерами  $0,65 \times 0,56 \times 11,62$  мм<sup>3</sup> и плоского параллелепипеда (пластина, m = 29,3 мг) с размерами  $4,43 \times 3,10 \times 0,30$  мм<sup>3</sup> (рисунок 3) были выбраны для проведения серии детальных измерений намагниченности с целью проверки сделанного выше предположения о смещении температуры Кюри в результате действия поля размагничивания.



**Рисунок 3.** Монокристаллические образцы гадолиния, использовавшиеся в ходе измерений.

Наибольшая из трех сторон стержня параллельна кристаллографической гексагональной оси с монокристалла, тогда как для пластины ось с перпендикулярна плоскости пластины. Кристаллографические направления в кристаллах определялись с помощью обратного рассеяния Лауэ. Точность совпадения кристаллографических осей и направления внешнего магнитного поля составляла порядка ±5°. Для измерения остальных магнитотепловых свойств использовался высокочистый поликристаллический гадолиний (чистота 99,5 ат. %). Необходимо отметить, что для изучения аномалий смещения максимумов магнитотепловых свойств был выбран поликристаллический гадолиний, так как именно он, в основном, используется в качестве рабочего тела в реально созданных прототипах магнитных холодильных машин, поэтому изучение столь отработки конструкций рефрижераторов важных для магнитных свойств магнитокалорического материала целесообразно проводить на реально используемом материале, то есть поликристаллическом гадолинии.

Основные примеси в поликристаллическом металле, из которого методом деформационного отжига был получен монокристалл тербия, были следующими: (в ppm ar.): О, 1900; С, 1100; N, 180; F, 40; Cl, 33; Fe, 20; Al, 5; Cr, 4,4; Cu, 2,3; и Si, 2 таким образом, исходный материал имел чистоту 99,67 ат. % (99,993 масс. %). Результаты примесного анализа образцов тербия представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического анализа монокристаллического тербия на наличие примесей.

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	Ο
	Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
	<0,002	<0,002											0,2	1100	180	1900	40,0	<0,1
	Na	Mg				Значения в атомных ррт							Al	Si	Р	S	Cl	Ar
	<0,5	<0,02				Опорная точка Tb=1000000							5,0	2,0	0,2	0,9	33,0	<0,1
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	0,2	<0,1	0,2	<0,2	<1,0	4,4	0,2	20,0	<0,1	0,5	2,3	0,3	<0,2	<0,6	<0,3	<0,2	<0,3	<0,2
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
	<0,2	0,2	0,2	<0,4	<0,3	<0,4		<0,6	<0,2	<0,6	<0,2	<0,6	<0,2	<0,6	<0,4	<0,6	<0,2	<0,4
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	T1	Pb	Bi			
	<0,2	<0,2		<0,4	0,2	0,6	<0,2	<0,3	<0,3	<0,4	0,1	<0,5	<0,3	0,8	0,1			
	Лантанс	оиды	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
			<0,2	<0,2	<0,2	<0,4		<0,6	<0,4	<0,6		<0,4	<0,2	<0,5	<0,2	<2,0	<4,0	
	Актиноиды			Th		U												
				<0,1		<0,1												
	Суммарная концентрация обнаруженных элементов примеси = 3300																	
	Элементы примеси с наибольшей концентрацией							ей	Ο	C	Ν	F	Si	Cu	Fe	Cr	Cl	Al
							1900	1100	180	40,0	2,0	2,3	20,0	4,4	33,0	5,0		

Коэффициент RRR (отношение сопротивлений образцов  $\frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}}$ ) составляет 160,

что подтверждает высокую чистоту образцов. Кристаллографические направления в кристалле определялись с помощью обратного рассеяния Лауэ. Точность ориентировки вектора магнитного поля вдоль осей кристалла составляла  $\pm 5^{\circ}$ . Образцы для измерения намагниченности и восприимчивости были вырезаны на электроэрозионном станке из единого монокристалла в форме параллелепипедов в размерами 3,76 × 1,14 × 0,45 мм<sup>3</sup> (ориентирован вдоль оси *a*; масса - 10 мг); 0,96 × 2,85 × 0,56 мм<sup>3</sup> (ориентирован вдоль оси *b*; масса - 9.8 мг); 1,05 × 0,74 × 2,22 мм<sup>3</sup> (ориентирован вдоль оси *c*; масса - 9.8 мг). Образец, ориентированный вдоль оси *a* был вырезан, но так как полученные на нем результаты практически полностью повторяли результаты для образца, ориентированного вдоль оси *b* (в силу малости магнитной анизотропии в базисной плоскости), в настоящей работе они не представлены. Наибольшая из сторон каждого образца совпадала с направлением осей *a, b* или *c* ([100], [110], и [001], соответственно).

Образцы для измерения теплоемкости были вырезаны из того же монокристалла в форме плоских цилиндров высотой 3 мм и диаметром 10 мм. Оси *а* и *b* кристалла были перпендикулярны плоскости образцов.

Все изотермические измерения намагниченности были откорректированы с учетом размагничивающего поля [108]. Значения размагничивающих факторов для пересчета намагниченности составили 0,06; 0,10 и 0,14 для образцов, ориентированных вдоль осей *a*, *b*, и *c*, соответственно.

Основные примеси в поликристаллическом металле, из которого методом деформационного отжига был получен монокристалл гольмия, были следующими: (в ppm ar.): O, 239; H, 327, C, 123; N, 35; F, 26; Fe, 32; Ni, 11; и Cu, 9, таким образом, исходный материал имел чистоту 99,92 ат. % (99,993 масс. %). Результаты примесного анализа образцов гольмия представлены в таблице 3. Данные взяты из официальных сертификатов материала на наличие примесей, подготовленных в Центре по подготовке материалов в лаборатории г. Эймс.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Li	Be											В	C	N	0	F	Ne
<0,002	<0,04											0,02	123,0	35,0	239,0	26,0	<0,02
Na	Mg				3	начени	я в ато	мных рј	om			Al	Si	Р	S	Cl	Ar
0,6	<0,05				Оп	орная	гочка І	Ho=1000	0000			0,3	1,0	<0,03	<2,0	5,0	<0,02
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
8	0,2	0,6	<0,2	<0,02	1,0	<1,0	32,0	<0,06	10,0	9,0	0,2	<0,05	<0,3	<0,04	<0,1	<5,0	<0,08
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
<0,07	<0,2	8,9	<1,0	<1,0	<1,0		<0,6	<0,1	<0,2	<0,03	<0,06	<0,03	<0,1	<0,04	0,2	<0,04	<0,02
Cs	Ba		Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	T1	Pb	Bi			
<0,004	<0,08		<2,0	20,0	10,0	<0,8	<0,6	<0,3	<0,4	0,1	<0,2	<0,1	0,6	<0,5			
Лантан	юиды	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
		1,2	1,2	2,2	<2,0		<0,2	<0,2	12	<0,3	<0,6		<3,0	<0,2	<0,2	0,6	
Актин	оиды		Th		U												
			2,0		<0,2												
	Суммарная концентрация обнаруженных элементов примеси = 950																
Элем	Элементы примеси с наибольшей концентрацией							0	C	N	Fe	Ni	Cu	F	Η	Cl	Al
								239,0	123,0	35,0	32,0	11,0	9,0	26,0	327,0	12,0	11,0

Таблица 3. Результаты масс-спектрометрического анализа монокристаллического гольмия на наличие примесей.

Коэффициент RRR (отношение сопротивлений образцов  $\frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}}$ ) составляет 180 (по

сравнению с опубликованными значениями 80-90). Кристаллографические направления в кристалле определялись с помощью обратного рассеяния Лауэ. Точность ориентировки вектора магнитного поля вдоль осей кристалла составляла  $\pm 5^{\circ}$ . Образцы для измерения намагниченности и восприимчивости были вырезаны на электроэрозионном станке из монокристалла в форме параллелепипедов с размерами 1,57 × 0,9 × 0,59 мм<sup>3</sup> (наибольшая сторона ориентирована вдоль оси *b*; масса – 4,6 мг), 1,15 × 0,6 × 0,39 мм<sup>3</sup> (наибольшая сторона ориентирована вдоль оси *a*; средняя сторона соответствует оси *c*; масса – 2,2 мг)

Образец для измерений теплоемкости был вырезан из того же куска монокристалла, также в форме параллелепипеда с размерами  $9,52 \times 6,02 \times 2,8$  мм<sup>3</sup> и начальной массой 1,3909 г. Этот образец использовался при измерениях в полях от 0 до 40 кЭ. Ось *b* была перпендикулярна наибольшей плоскости образца и совпадала с направлением магнитного поля. Чтобы избежать значительных колебаний держателя образца и, соответственно, большого разброса экспериментальных данных, из-за высокого значения магнитного момента атомов гольмия в сильных полях (50-100 кЭ), размеры образца были уменьшены. Размеры второго образца составили  $6,17 \times 6,02 \times 2,52$  мм<sup>3</sup> (масса 0,8081 г). Направление оси *b* осталось прежним.

Все изотермические измерения были откорректированы с учетом размагничивающего фактора [108]. Значения размагничивающих факторов для пересчета намагниченности составили 0,2, 0,16, и 0,49 вдоль осей *a*-, *b*- и *c*-, соответственно.

Для измерения Андреевских спектров использовались монокристалл и тонкая пленка гольмия. Монокристалл имел размеры  $2,44 \times 1,82 \times 0,9$  мм<sup>3</sup>. Тонкая пленка с осью c, перпендикулярной плоскости пленки, толщиной 300 нм была приготовлена в системе с ультравысоким вакуумом ( $<10^{-8}$  Па) методом dc магнетронного напыления на подложке из Nb толщиной 200 нм на пластине из нагретого ( $\sim$ 873 K) кристалла сапфира площадью  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Методом рентгеновской дифракции было показано, что тонкие пленки эпитаксиальные с осью c, перпендикулярной плоскости пленки. Во избежание окисления поверхности на пленки был нанесен защитный слой золота толщиной 10 нм. Для сравнительных измерений с целью обнаружения аномального эффекта Андреевского отражения в системах, где неоднородность намагниченности создается искусственно, был изготовлен ряд тонких пленок из поликристаллического Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub> толщиной 108 нм. Эти

пленки были изготовлены в камере ультравысокого вакуума нанесением на кремниевую подложку [109]. Температура Кюри пленок Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub> составляет 230 К.

#### 2.2 Методика изготовления образцов

#### 2.2.1 Монокристаллы гадолиния и тербия

Образцы были изготовлены из монокристалла, выращенного по методу, получившему в литературе название «Ames method» [110]. Приготовление высокочистого РЗМ начинается с приготовления чистого оксида. Так как большинство катионных примесей, которые присутствуют в оксиде, неизбежно попадут в конечный металлический образец, критически важно обеспечить максимальную чистоту исходного оксида. Исключение составляют летучие примеси, которые испарятся при последующей вакуумной плавке РЗМ, например, щелочи и щелочноземельные металлы. Используемые чистоту 99,999+ масс. % относительно остальных элементов имеют оксиды Периодической системы. Количественное содержание примесей в оксидах определяется осуществляется масс-спектрометром. Далее процедура металлотермического восстановления фтористых соединений РЗМ. Данный этап подразделяется на три разновидности в зависимости от приготавливаемого РЗМ. В случае изготовления монокристаллов гадолиния и тербия использовался метод для так называемой второй группы P3M, а именно, Y, Gd, Tb, Lu, то есть для металлов, обладающих сравнительно невысокими температурами плавлениями, но высокими температурами кипения. Количественное превращение оксида во фторид осуществляется путем двухступенчатого процесса, предложенного Спеддингом. На первом шаге смесь, состоящая из безводного фтороводорода HF и 60% аргона Ar, пропускается над оксидом (в нашем случае Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при температуре 700°C в течение 16 часов. В целях предотвращения загрязнения фторида инконелевая (жаропрочный сплав на никелевой основе) печь изнутри обшивается платиной, в которой сохраняется оксид. После первого шага фторид содержит около 300 ррт кислорода по массе. Количество этого оставшегося кислорода сокращается до 20 ppm на втором шаге нагреванием фторида приблизительно на 50°С выше его точки плавления в платиновом тигеле в графитовой камере в атмосфере HF и Ar. Время, требуемое для получения фторида, свободного от кислорода, может меняться, но обычно речь идет об 1 часе нагрева для каждых 20 г фторида. Таким образом, получается фторид гадолиния GdF<sub>3</sub> (фторид тербия) с содержанием кислорода < 10 ppm. Дальнейшее изготовление РЗМ предполагает восстановление металла из фторида металлическим кальцием Са. Коммерчески доступный кальций дополнительно дистиллируется давлением

гелия около  $8 \times 10^2$  Па. Полученный кальций содержит менее 10 ppm кислорода по массе. Важно заметить, что, оказавшись на воздухе, кальций быстро поглощает кислород из водяных паров в воздухе - и поэтому после очистки важно хранить кальций в инертной атмосфере. Типичный размер восстановительного танталового тигеля около 6,4 см в диаметре, высота тигеля 25,4 см, толщина стенок около 0,076 см. Смесь фторида гадолиния (фторида тербия) и кальция помещается в тигель, который был предварительно откачан до давления  $1.3 \times 10^{-4}$  Па, где в атмосфере аргона тигель и его содержимое нагреваются до температуры выше температуры плавления самого тугоплавкого компонента, который участвует в данном процессе. Такая температура поддерживается в течение около 15 минут с тем, чтобы металл опустился на дно тигеля, а фторид кальция CaF<sub>2</sub> всплыл на поверхность. После этого шлак фторида кальция удаляется из тигеля. Полученный редкоземельный металл все еще содержит примеси Ca, CaF<sub>2</sub> и водорода H, которые удаляются путем так называемой вакуумной плавки. Для удаления остатков фторида металл должен подвергаться температурному отжигу при 1800°С в течение 30 минут под давлением  $1.3 \times 10^{-4}$  Па. В силу того, что температуры плавления металлов группы Y, Gd, Tb, Lu хотя и относительно невысоки по сравнению с более тяжелыми РЗМ, тем не менее, этих температур на первом шаге восстановления кальцием достаточно, чтобы материал танталового тигеля начал растворяться в этих металлах, в частности, в гадолинии до 0,06 ат. % тантала. Это слишком много для того, чтобы металл мог называться «высокочистым», и поэтому после процедуры восстановления гадолиний дополнительно дистиллируется в вольфрамовом тигеле. Скорость дистилляции должна быть довольно низкой - 1÷1,5 г/ч для того, чтобы минимизировать количество примесей из тигеля в дистиллируемом металле. Предельно допустимое количество вольфрама, которое может содержаться в готовом металле после такой процедуры, составляет 0,012 ат. % и 0,03 ат. % для гадолиния и тербия, соответственно.

### 2.2.2 Монокристаллы гольмия

Гольмий относится к так называемой третьей группе редкоземельных металлов, в которую, кроме него, еще входят Sc, Dy и Er; изготовление высокочистых монокристаллов этих металлов несколько отличается от вышеизложенного для гадолиния и тербия. Температуры плавления металлов третьей группы находятся приблизительно в том же диапазоне, что и соответствующие температуры для металлов второй группы, однако значения давления паров у них существенно выше. Таким образом, очистка металлов третьей группы выпариванием значительно проще. Внедренные примеси, такие как N, C, O, которые образуют стабильные соединения, остаются, когда металлы

сублимируются при низкой скорости сублимации (для гольмия 2,1 г/ч). Поэтому, в металлах третьей группы, и в частности, в гольмии не уделяется такое большое внимание удалению кислорода из фторида и предотвращению его внедрения в металл, так как кислород и другие примеси, равно как и танталовая примесь, удаляются из металла на этапе сублимации. В остальном процедура приготовления чистых металлов практически полностью аналогична вышеизложенной. Гольмий получается в результате восстановления его из фторида металлическим Са. Фторид гольмия способен поглощать влагу и другие примеси из воздуха, поэтому должен храниться и обрабатываться в атмосфере инертного газа. После восстановления шлак фторида кальция CaF<sub>2</sub> удаляется, и восстановленный метал плавится в вакууме для удаления остатков избыточного кальция, фторида металла и водорода. Высокое давление паров гольмия, которое способствует его очищению методом выпаривания, в то же время затрудняет процесс количественного удаления примеси фтора. Гольмий плавится в вакууме при температуре 1480°С в течение 45 минут (этого времени достаточно для удаления остаточного фтора), при этом теряется до 10 % восстановленного гольмия. Этот испаренный металл и примеси собираются в танталовом цилиндре, расположенном над тигелем для облегчения процедуры восстановления металла. Время вакуумной плавки может быть сокращено, если в приготавливаемом металле допустимо содержание фтора в несколько сотен ррт. Так как гольмий сублимируется, возвращение расплавленного металла в тигель, как в случае металлов второй группы, не происходит, и сам тигель, таким образом, не загрязняется. Таким образом, гольмий может быть сублимирован из того же танталового тигеля, в котором осуществлялись этапы восстановления и вакуумной плавки, что позволяет получать большие объемы металла. Скорость сублимации гольмия практически в два раза выше аналогичной скорости для гадолиния и тербия, однако она в разы меньше скорости сублимации коммерчески изготовливаемых РЗМ.

### 2.3 Экспериментальные методики

#### 2.3.1 Измерения намагниченности и магнитной восприимчивости

В настоящей работе проводились изотермические измерения намагниченности в постоянном магнитном поле (*dc* намагниченность) и магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле (*ac* восприимчивость) как функций магнитного поля и температуры. Измерения проводились с помощью магнитометра типа СКВИД Quantum Design ac/dc susceptometer/magnetometer MPMS-XL7 (производство США). В основе работы СКВИД-магнитометров лежит квантовый эффект Джозефсона [111]. Эффект Джозефсона - протекание сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводящее кольцо с двумя джозефсоновскими туннельными контактами. Это в определенном смысле аналог оптического эффекта с интерференцией от двух щелей, только интерферируют не световые волны, а два джозефсоновских тока. Наличие волновых свойств у электрона приводит к тому, что в СКВИДе волна электронов разделяется на две, каждая из которых проходит свой туннельный контакт, а затем обе сводятся вместе. В случае отсутствия внешнего поля обе ветви будут эквивалентны и обе волны придут без разности фаз. Но при наличии магнитного поля в контуре будет наводиться циркулирующий сверхпроводящий ток. Этот ток в одном из контактов будет вычитаться из постоянного внешнего тока, а во втором — складываться с ним. Теперь две ветви будут иметь разные токи. Токи, пройдя через контакты и соединившись, будут интерферировать, интерференция проявится как зависимость критического тока СКВИДА от приложенного внешнего магнитного поля [112].

Методика измерения *dc* намагниченности является достаточно распространенной. Магнитные измерения в этом случае определяют равновесное значение намагниченности образца. Образец намагничивается в постоянном магнитном поле, затем измеряется намагниченность образца. В результате получается *dc* кривая намагниченности *M(H)*. Магнитный момент в магнитометре типа СКВИД измеряется по величине тока, индуцируемого в сверхпроводящих измерительных катушках. Данная техника эксперимента является гораздо более чувствительной по сравнению с обычными индукционными магнитометрами, так как полученное значение момента не зависит от скорости извлечения измерительной вставки с образцом.

В отличие от *dc* измерений, в случае *ac* магнитных измерений образец помещается в переменное магнитное поле, в результате измеряется переменный зависящий от времени магнитный момент, то есть имеется возможность проследить динамику намагниченности. Переменное магнитное поле накладывается на постоянное поле, вызывая появление в образце зависящего от времени магнитного момента. Изменяющееся магнитное поле индуцирует ток в измерительных катушках, позволяя проводить измерения без движения образца. Цепь детектирования сконструирована таким образом, что позволяет проводить измерения в достаточно узком диапазоне частот (как правило, на частоте переменного магнитного поля, или так называемой фундаментальной частоте). При малых значениях частот измерения во многом напоминают измерения в постоянном поле. До тех пор, пока переменное магнитное поле

невелико, индуцированный момент равен  $M_{ac} = (dM/dH) \times H_{ac} \sin \omega t$ , где  $H_{ac}$  - амплитуда поля возбуждения,  $\omega$  - частота возбуждения, и  $\chi = (dM / dH)$  наклон кривой намагниченности М(Н), или магнитная восприимчивость. Именно восприимчивость (в общем случае, динамическая) является предметом исследования в случае измерений в переменном поле. При разных значениях постоянного магнитного поля могут быть измерены различные участки кривой M(H) для получения значений восприимчивости на всем интервале магнитных полей. Таким образом, измерения в переменном поле особенно чувствительны к небольшим изменениям M(H). Так как измерения чувствительны к изменению наклона кривой M(H), а не к ее абсолютному значению, небольшие изменения намагниченности могут быть обнаружены даже в том случае, если абсолютное значение момента велико (например, в случае тяжелых P3M). При высоких частотах поведение переменного момента никак не связано с кривой намагниченности в силу динамических эффектов в образце. В этом случае намагниченность образца может отставать от поля возбуждения. В результате ас измерения магнитной восприимчивости показывают две величины: непосредственно величину восприимчивости, χ, и сдвиг фазы относительно возбуждающего сигнала переменного поля. Известно, что подобные величины можно представить в комплексном виде, а именно, в виде реальной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$ компоненты восприимчивости, которые связаны между собой и настоящими физическими величинами следующими соотношениями:

$$\chi' = \chi \cos \varphi \Leftrightarrow \chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}$$
$$\chi'' = \chi \sin \varphi \Leftrightarrow \varphi = \arctan\left(\frac{\chi'}{\chi'}\right)$$
(18)

В предельном случае низких частот реальная часть  $\chi'$  отображает наклон кривой M(H), тогда как мнимая часть,  $\chi''$ , указывает на степень диссипативных процессов в образце. В проводящих образцах диссипация возникает в результате индукционных токов. В ферромагнитных образцах ненулевая мнимая часть магнитной восприимчивости может указывать на необратимое движение доменной стенки. Кроме того, как  $\chi'$ , так и  $\chi''$  весьма чувствительны к изменению термодинамических характеристик образца, то есть могут использоваться в качестве определения температур фазовых переходов и магнитных фазовых переходов. Обычно реальная часть восприимчивости расходится или имеет максимум при температуре  $\Phi$ М перехода. Аномалии мнимой части также, как правило, свидетельствуют о наличии фазовых переходов при соответствующих температурах.

На монокристаллических образцах гадолиния различной формы измерения намагниченности проводились в интервале магнитных полей от 0 до 7 Тл (шаг по полю - 0,4 Тл) и в температурном интервале от 280 до 300,2 К (от 280 до 290 К шаг по

температуре – 0,5 К; от 290,2 до 296 К – 0,2 К, от 296,2 до 300,2 К – 0,5 К), с точностью выше 1%.

На монокристаллах тербия и гольмия магнитные измерения проводились в интервале магнитных полей от 0 до 70 кЭ и в температурном интервале от 1,8 до 300 К. Величина *ас*-магнитного поля при измерениях восприимчивости составляла 2,5 Э, рабочая частота - 125 Гц. Точность магнитных измерений ~ 1%.

Точность определения температуры (0,2 К) была выбрана по следующим соображениям. В магнитометре типа СКВИД принципиально существует три типа ошибок в измерениях: 1) ошибка в определении массы образца; 2) ошибка в определении температуры; 3) ошибка в измерении магнитного момента. Последняя, в свою очередь, является комбинацией погрешности установки при определении магнитного поля и непосредственно фактической погрешности измерения. Масса образца определяется с точностью ±0,1 мг. Температурные флуктуации в месте установки образца не превышают по модулю 0,1 К. Температура образца считается стабильной, если отклонения от заданного значения не превышают 0,5 %, что означает на практике: предоставив системе достаточное время для достижения теплового равновесия, можно получить ошибку установления температуры ~1 К для температур порядка 300 К. В настоящей работе измеренные значения температур можно считать достаточно стабильными (тепловые флуктуации температуры составляли 0,2 К). Благодаря длительным временам ожидания стабильности каждой конкретной температуры, ошибки в определении температуры очень близки к значению 0,1 К, то есть нормальному значению тепловых флуктуаций. Ошибки в определении магнитного момента не могут оказать заметного влияния на определение температуры, так как они остаются малыми и однородными в течение всего процесса измерения; в СКВИДЕ магнитный момент измеряется с точностью лучше 1%. Таким образом, величина погрешности в определении температуры оценивается как  $\pm 0,2$  К.

### 2.3.2 Измерение теплоемкости

Теплоемкость в магнитных полях от 0 до 100 кЭ измерялась между 3 и 350 К в полностью автоматическом импульсном калориметре производства США (Ames Laboratory) [113]. Точность определения экспериментальных данных ~0,6% в температурном интервале 20 - 350 К и ~1% в интервале 4 –20 К. Калориметр состоит из следующих частей:

- 1. Криостат со сверхпроводящим магнитом с максимальным полем 12 Тл (диаметр 5 см, однородное магнитное поле создается в цилиндре объемом 1×1 см<sup>3</sup>) производства Cryogenic Consultants Ltd., Лондон, Великобритания с двухслойной вакуумно-изолированной вставкой, которая оставляет зазор приблизительно 2,5 см внутри сверхпроводящего магнита.
- Вставка с резервуаром для жидкого гелия, которая позволяет охладить калориметр до ~ 3 К (важно заметить, что значение расстояния между гелиевым резервуаром и держателем образца является критически важным в смысле достижения необходимой температуры: чем меньше расстояние, тем лучше).
- Источники тока и устройства измерения напряжения, которые включают два источника постоянного тока Keithley 224, нановольтметр Keithley 181, цифровой мультиметр/сканнер Keithley 196, и криоконтроллер TRI Research T-2000 (все устройства совместимы с IEEE-488);
- 4. Персональный компьютер Zenith 386/20, совместимый с интерфейсом National Instruments IEEE-488 GPIB.
- 5. Вакуумная система, которая позволяет при высокой скорости откачки получить вакуум около 10<sup>-7</sup> Торр.

Держатель для образца изготовлен из меди с низким содержанием кислорода (99.99+ масс. % Си). Внешний вид держателя показан на рисунке 4.



**Рисунок 4.** Схематическое изображение держателя для образца с указанием основных составных частей (а) и трехмерное изображение верхней пластины и рамы держателя (b). (1) температурный датчик CERNOX; (2) нагреватель (тензометр 350

*Ом); (3) смесь специальной смазки Apiezon-N и мелкодисперсной серебряной пудры (10 мкм) в объемном соотношении 50:50; (4) верхняя медная пластина держателя толщиной 0,5 мм, диаметром 14 мм; (5) медная рама держателя толщиной 0,7 мм, иириной 2,5 мм; (6) медный крепежный винт с 40 витками резьбы; (7) медный тепловой выключатель диаметром 0,5 мм; (8) зажим температурного датчика (медная фольга толщиной 0,012 мм).* 

В данном держателе зажимного типа образец (7) закрепляется на круглой медной пластине (4) с помощью зажимного медного винта (6). До помещения образца в держатель для улучшения термического контакта на поверхность медной пластины наносится слой смеси, приготовленной из специальной смазки Apiezon-N и мелкодисперсной серебряной пудры в объемном соотношении 50:50 (3). Все медные части держателя спаяны вместе легкоплавким припоем. Датчик температуры CERNOX (1) вставляется в плотно притертый медный зажим (9) и удерживается там с помощью клея GE 7031, который также улучшает тепловой контакт. В качестве нагревателя (2) CEA-06-062UW-350 используется тонкопленочный тензометр производства Measurements Group, Inc., который закрепляется на той же стороне медной пластины, что и термометр, при помощи серебросодержащей эпоксидной смолы. Использование смолы обусловлено тем фактом, что в результате многократных циклов охлаждения-нагревания в клее GE 7031 со временем возникают микротрещины, которые, в конечном итоге, приводят к неудовлетворительному контакту между нагревателем и держателем. Охлаждение держателя и самого образца обеспечивается посредством механического теплового выключателя – короткой медной проволоки (8). Эта проволока соединяется и отсоединяется от слегка видоизмененного зажима типа «крокодил», который постоянно находится в термическом контакте с низкотемпературным гелиевым резервуаром, расположенным над держателем. Держатель подвешен на четырех тонких (0,15 мм) нейлоновых нитях к массивной медной раме. Рама также находится в постоянном термическом контакте с гелиевым резервуаром. Гелиевый резервуар, массивная медная рама с подвешенным держателем образца помещаются при комнатной температуре в ваккумно-изолированную систему внутри криостата. Тепловая изоляция калориметра при открытом механическом тепловом выключателе достигается с помощью откачивания всей системы до значения вакуума 10<sup>-7</sup> Торр. Условия, очень близкие к адиабатическим, создаются при помощи трех концентрических медных экранов, расположенных внутри вакуумной камеры, с внутренним экраном, имеющим намотку обогревателя сопротивлением 15 Ом.

Сам процесс измерения теплоемкости в калориметре происходит согласно следующей модели. Теоретически значение теплоемкости при подаче теплового импульса на образец определяется по следующей формуле:

$$C_{P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P}, \tag{19}$$

которая на практике сводится к виду:

$$C_P \cong \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_P,\tag{20}$$

где H - энтальпия, T – абсолютная температура,  $\Delta Q$  - количество теплоты, введенное в калориметр за время теплового импульса,  $\Delta T$  - результирующий рост температуры в калориметре. В используемом калориметре обеспечены условия для быстрого и равномерного распределения тепла, и тепловое равновесие достигается за ~ 10 - 30 с после теплового импульса. Процесс измерения может быть условно разбит на четыре этапа (рисунок 5).



Рисунок 5. Типичная временная зависимость хода температуры за период одного измерения в калориметре (образец имеет конечное значение теплопроводности). Штриховые линии ограничивают время, в течение которого работал нагреватель калориметра (длительность теплового импульса), сплошные линии - линейная аппроксимация функции T=f(t) до и после теплового импульса; штрихпунктирная линия обозначает увеличение температуры, ΔT; пунктирная линия показывает ход температуры.

Первый этап – то время, в течение которого нагреватель калориметра не работает – момент времени непосредственно перед тепловым импульсом, калориметр находится

в состоянии теплового равновесия с окружающей средой (отрицательное время на рисунке 5). Второй этап, этап теплового импульса, начинается, когда нагреватель начинает работать, обеспечивая количество теплоты  $\Delta Q$ , (на рисунке 5 ограничен моментами времени  $t_0$  (t=0 с) и  $t_p$ .) На этом этапе температура резко повышается в ответ на сообщенное количество теплоты. Третий этап, этап релаксации, - время, в течение которого количество теплоты равномерно распределяется внутри калориметра. Он начинается в момент времени  $t = t_p$ , когда нагреватель перестает работать после подачи теплового импульса, и заканчивается в момент времени t<sub>1</sub>. Четвертый этап начинается, когда калориметр приходит как к внешнему, так и внутреннему тепловому равновесию (момент времени  $t_1$  на рисунке 4), что является началом следующего первого этапа. Измерения времени и температуры на первом и четвертом этапах позволяют точно экстраполировать поведение температуры (сплошные линии на рисунке 5) к среднему времени,  $t_m$ , величина которого определяется как  $t_m = (t_0 + t_1)/2$ . Это время используется для определения температур до и после импульса,  $T_1'$  и  $T_2'$ , соответственно, которые, в свою очередь используются для вычисления результирующего изменения температуры:  $\Delta T = T_2 - T_1$ , которое используется в формуле (2) для вычисления  $C_p$ . Средняя температура, T<sub>m</sub>, то есть температура, при которой происходит измерение теплоемкости (экспериментальная точка), определяется соотношением  $T_m = T_1' + T_2'/2$ . Работа калориметра полностью автоматизирована и осуществляется посредством управляющей программы, написанной на языке СИ, в полном соответствии с изложенной теоретической моделью.

### 2.3.3 Измерение магнитокалорического эффекта

Прямые измерения МКЭ проводились в квазиадиабатических условиях в магнитных полях до 1,87 Тл в диапазоне температур 77 – 350 К на установке MagEq MMS 801 производства компании ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации». Установка позволяет измерять полевые зависимости МКЭ при различных температурах и скоростях изменения магнитного поля в автоматическом и ручном режимах [114].

Структурная схема установки приведена на рисунке 6. Она состоит из следующих основных частей:

1. Управляемый компьютером источник изменяющегося магнитного поля на основе Хальбач-цилиндров из постоянных магнитов NdFeB. Хальбач-цилиндр – конструкция постоянного магнита, в которой магнитный поток концентрируется с одной стороны. Отдельные магнитные блоки собраны таким образом, что создают однородное магнитное поле внутри цилиндра, подстраивая направление намагниченности.

2. Измерительная вставка с держателем.

3. Дьюар для жидкого азота с хвостовиком.

4. Устройство сбора и обработки данных и контроля процесса измерений, включающее в себя: систему измерения и контроля магнитного поля, систему измерения и контроля температуры, систему измерения МКЭ ( $\Delta T_{ad}$ ) и управляющий компьютер.



Рисунок 6. Структурная схема установки для измерения МКЭ.

Источник магнитного поля на постоянных магнитах создает изменяющееся магнитное поле, действующее на образец, помещенный в измерительную вакуумную вставку, что вызывает изменение температуры образца, то есть МКЭ. Система измерения включает в себя термопару, помещенную на исследуемый образец, а также вольтметр Agilent 34420A. Датчик Холла, расположенный около образца, и гауссметр позволяют измерять величину магнитного поля и ее изменение во времени. Управляющий компьютер производит запись величин  $\Delta T$  и H, изменяющихся во время процесса измерения. На основе этих данных компьютерная программа строит зависимости  $\Delta T(H)$ . Источник магнитного поля управляется контроллером движения National Instruments (NI) Two Axis PCI 7340 и блоком питания магнита, что позволяет устанавливать необходимую скорость изменения магнитного поля.

Вакуумная вставка, помещаемая в дьюар с жидким азотом (криостат), включает в себя держатель образца с резистивным нагревателем, резистивный датчик температуры, датчик Холла и термопару для измерения МКЭ. Система измерения и контроля температуры состоит из контроллера температуры Lake Shore Model 331 и позволяет стабилизировать и поддерживать начальную температуру измерения (температуру измерения), установленную оператором или программой измерения. Вольтметр, гауссметр и контроллер температуры соединены с управляющим компьютером с помощью интерфейса GPIB. Процесс измерения контролируется программным обеспечением на основе LabView8.2.

Установка предназначена для прямых измерений адиабатического изменения температуры, индуцированного изменением магнитного поля (от 0,028 до 1,87 Тл) с заданными скоростями изменения поля (от 0,05 до 6 Т/с) и в интервале температур (от 77 до 370 К) в автоматическом и ручном режимах. Точность определения величины МКЭ составляет  $\pm 0,2$  К.

#### 2.3.4 Методика Андреевской спектроскопии

Установка Андреевской спектроскопии была изготовлена в лаборатории Блэкетта (Imperial College, Лондон, Великобритания); краткое описание ее устройства приведено в работе [115]. Для создания точечного контакта один электрод изготовлен в форме иглы (электрод с заостренным концом), а второй является плоским. Заостренный электрод изготавливается механически из тонкой проволоки при помощи скальпеля. Стандартный размер заостренной части 10-20 мкм. Она устанавливается на держатель, изображенный на рисунке 7а,b.



**Рисунок** 7. а) держатель образца и образец с контактом напряжения (V) и токовым контактом (I), b) латунная камера, в которой располагаются предметный столик, температурный датчик и держатель образца.

Два винта закрепляют тонкий конец на месте, к нему также подведены два электрических контакта: токовый и контакт напряжения. Держатель электрода с тонким концом закреплен на стержне, который управляется с помощью длинного вала в верхней части криогенной вставки. Повороты вала осуществляются с помощью шагового двигателя, который соединен с параллельным портом управляющего компьютера. Шаговый двигатель позволяет передвигать тонкий конец на расстояния с точностью ~0,5 мкм в вертикальном направлении перпендикулярно плоскости второго электрода. Плоский электрод имеет пару токовых контактов и пару контактов напряжения, которые крепятся к нему с помощью проводящего серебряного покрытия, то есть сопротивление контакта измеряется четырехточечным методом. Электрод закреплен на скользящей опоре, движение которой грубо контролируется с помощью винтового механизма другого длинного вала (с точностью ~0,1 мм при передвижении на расстояние ~1 см, в направлении, показанном на рисунке 6). Вал поворачивается вручную с верхней части криогенной вставки, что позволяет осуществлять контроль положения образца в месте расположения точечного контакта.

Описанная выше система из двух электродов помещается в латунную камеру, прикрепленную к концу криогенной вставки, как показано на рисунке 7b.

Латунная камера также содержит откалиброванный кремниевый диодный температурный датчик, показания которого считываются температурным контроллером Oxford Instrument ITC4. Латунная камера защищена медным цилиндром, на который намотана проволока нагревателя, соединенная с контроллером ITC4. Стабильность температуры контролируется с точностью  $\pm 0,1$  К.

Криогенная вставка сконструирована таким образом, чтобы эксперимент проходил при помещении вставки в сосуд с жидким гелием. Точечный контакт устанавливается путем механического передвижения электрода с тонким концом по направлению к плоскому электроду. При выборе оптимального положения контакта используется эмпирическое правило, установленное для контакта Nb/Cu. Было установлено, что стабильный контакт устанавливается при значении сопротивления контакта R < 100 Ом, причем разрешение спектров улучшается при меньших значениях сопротивления. При высоких значениях сопротивления R > 100 Ом наличие барьера между электродами доминирует в наблюдаемых спектрах проводимости. При значении сопротивления контакта 1 Ом<R<100 Ом, барьер является проницаемым, и могут наблюдаться спектры проводимости. Если сопротивление R<1 Ом, заостренный конец электрода деформируется, и площадь контакта становится больше, что, в свою очередь, изменяет механизм транспорта электронов в точечном контакте. Кроме того, измерение спектров при малом значении сопротивления контакта в случае исследования ферромагнитного материала с большим значением внутреннего сопротивления нежелательно, так в силу большой разницы сопротивлений контакта и материала может наблюдаться значительный разброс спектров.

Андреевские спектры снимались при 4,2 К с использованием сверхпроводящих контактов, которые были механически вырезаны из Nb проволоки диаметром 0.25 мм.

В целях калибровки спектры также снимались с использованием платиновых контактов, чтобы вычесть не сверхпроводящие «фоновые» компоненты из спектров проводимости. Все измерения проводились при такой геометрии эксперимента, когда сверхпроводящий контакт был ориентирован вдоль оси *с* монокристалла Но и тонкой пленки Но, что является идеальным кристаллографическим направлением, так как ось конуса направлена именно вдоль этой оси кристалла. Расстояние между сверхпроводящим контактом-образцом и поверхностью ферромагнетика контролировалось шаговым двигателем, соединенным с дифференциальным винтом, так чтобы измерения проводимости могли производиться в зависимости от давления контакта. Кроме Андреевских спектров, изображения поверхности монокристалла и тонких пленок Но были получены с помощью магнитометра на основе эффекта Холла, чтобы идентифицировать любые различия магнитных структур в кристалле и в пленке.

Андреевские спектры аппроксимировались с использованием соотношений Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK), [116] модифицированных для спиновой поляризации в работе [117]. Спектры аппроксимировались с учетом степени спиновой поляризации, Р, параметра Z, который учитывает рассеяние спинов на поверхности, и параметра «расплывания»,  $\omega$ , который учитывает как тепловые, так и неупругие причины уширения спектров. Так как аномальный триплетный эффект является достаточно тонким, и его обнаружение на спектрах проводимости может быть весьма затруднительно, спектры аппроксимировались с использованием фиксированного значения напряжения на контакте Nb/Ho  $\Delta = 1,5$  мэВ, что составляет величину ширины щели в Nb при низких температурах [118]. Выбранная трехпараметрическая аппроксимация (P, Z,  $\omega$ ) обеспечила практически одинаковое значение ошибки для всей серии экспериментов. Обычно принято определять сопротивление контакта при нулевом смещении  $R_{C0}$ . Однако, в силу того, что свойства поверхности существенно изменяются в зависимости от давления контакта, в настоящей работе для каждого контакта  $R_{CB}$  использовалось смещение сопротивления при 30мВ, и эта величина использовалась для определения сопротивления контакта.

### 2.3.5 Холловский магнитометр

Магнитометр на основе эффекта Холла был изготовлен в лаборатории Блэкетта (Imperial College, Лондон, Великобритания); краткое описание его работы приведено в многочисленных диссертациях на соискание степени Ph.D. сотрудников указанной лаборатории [119,120]. Магнитометр использовался для анализа магнитной структуры поверхности образцов монокристаллического гольмия и тонких пленок гольмия.

Монокристаллические образцы были изготовлены в лаборатории РЗМ г. Эймс. Размеры и кристаллографическая ориентация используемых образцов приведены в таблице 4.

	Плоакооти	Knucrannorpathunackaa
газмеры (мм)	ПЛОСКОСТЬ	кристаллографическое
	сканирования	направление
$2,46 \times 2 \times 1$	(2,46 × 2)	Плоскость
		перпендикулярна оси
		С
2,47 × 1,96 ×	(2,47 × 1,96)	Плоскость
0,96		перпендикулярна оси
		b
2,44 × 1,82 × 0,9	$(2,44 \times 1,82)$	Плоскость
		перпендикулярна оси
		а

Таблица 4. Монокристаллические образцы гольмия, используемые для Холловской магнитометрии.

Датчик Холла в магнитометре измеряет индукцию с чувствительностью  $1 \text{ мкTл/(Гц)}^2$  в температурном интервале 5-300 К. Измеряется только та часть магнитного потока, которая проходит через так называемую активную зону датчика. Схематическое изображение датчика Холла представлено на рисунке 8 а,b.



**Рисунок 8.** (a,b) (a) InSb датчик Холла с токовой шиной и шиной напряжения. Место пересечения шин - активная измерительная зона. (b) Полный вид датчика Холла с шинами (темный) на подложке (светлый). Место пересечения шин - в нижнем правом углу рисунка.

Он состоит из токовой шины, по которой подается переменный управляющий ток (частота 2 кГц) и шины напряжения, в которой измеряется падение напряжения в токовой шине. Магнитное поле перпендикулярно плоскости датчика, оно индуцирует силу Лоренца и в результате эффекта Холла возникает противоположно направленное и компенсирующее электрическое поле согласно соотношению  $-ev_d B = -eE_y$ , где e заряд электрона,  $v_d$  - скорость дрейфа электронов. Индуцированное при этом напряжение Холла пропорционально величине индукции и детектируется с помощью синхронного

детектора, настроенного на частоту управляющего тока. Активная зона датчика обычно имеет размер 20×20 мкм<sup>2</sup> и изготавливается из InSb на подложке GaAs с большими по площади контактами тока и напряжения (рисунок 8b).

На рисунке 9 представлен вид датчика в сборе, который помещается в сверхпроводящий магнит вибрационного магнитометра. Датчик Холла прикрепляется к одному из концов стержня, который крепится за середину и механически двигается в трех направлениях с помощью шаговых двигателей с точностью передвижения 1 мкм. Затем образец прикрепляется к одной из пары емкостных пластин, отстоящих на небольшом расстоянии друг от друга. Как только датчик касается поверхности образца, пластины соединяются, и емкость увеличивается. Таким образом калибруется высота расположения сенсора над поверхностью образца перед измерением во избежание контакте сенсора и образца. Датчик Холла располагается перпендикулярно направлению поля и наклоняется на 10-20 град. так, чтобы активная зона была расположена максимально близко к образцу.



**Рисунок 9.** Схема установки магнитометра на основе эффекта Холла. На вкладке представлено боковое сечение датчика Холла, расположенного близко к образцу и наклоненного на 10-20 град.

Изображения поверхности получаются в результате сканирования Холловским датчиком, расположенным на расстоянии приблизительно 10 мкм от плоской поверхности В получается "карта" образца. результате магнитной индукции размером 128×128 пикселей. Площади сканирования ограничена размерами 1×1  $cm^2$ . но качественное разрешение доступно при площади сканирования, сопоставимой с площадью активной зоны 20×20 мкм<sup>2</sup>. Согласно модели магнитного диполя, поле ослабевает с расстоянием как  $1/z^3$ , поэтому контрастность изображений ухудшается при увеличении расстояния между зондом и образцом, что накладывает определенные требования на степень шероховатости поверхности. Темные контрастные области изображения соответствуют ФМ фазе, светлые - АФМ, при этом существование фаз может быть различимо на масштабе от 30 до 300 мкм.

## ГЛАВА 3. Магнитные и магнитотепловые свойства гадолиния

### 3.1 Определение точного значения температуры Кюри

#### 3.1.1 Теоретическая модель

Для решения проблемы определения температуры Кюри с учетом действия размагничивающего поля было рассмотрено уравнение состояния ФМ материала в приближении среднего поля [34]:

$$y = B_J \left( \frac{3J}{J+1} \frac{T_C}{T} y + \frac{\mu H}{kT} \right)$$
(21)

Здесь  $y=M/M_0$ , где M - намагниченность и  $M_0$  - намагниченность насыщения,  $B_J$  - функция Бриллюэна, J - полный угловой момент, T - температура, k - постоянная Больцмана,  $\mu$  – магнитный момент и H - внутреннее магнитное поле;  $H = H_{gheunee}$ -NM, где N - размагничивающий фактор. В ферромагнитных материалах обменное взаимодействие (первое слагаемое) преобладает над магнитостатическим. В отсутствие внешнего магнитного поля,  $H = -NM = -NM_0 y$ . Таким образом,

$$y = B_J \left( \frac{3J}{J+1} \frac{T_C}{T} y - \frac{\mu N M_0}{kT} y \right)$$
(22)

Соотношение (22) может быть переписано как уравнение состояния ФМ материала в отсутствие внешнего поля:

$$y = B_J \left( \frac{3J}{J+1} \frac{T_C}{T} y \right)$$
(23)

где  $T_C'$  - наблюдаемое значение температуры Кюри, модифицированное с учетом размагничивающего фактора следующим образом:

$$T_{C}' = T_{C} \left( 1 - \frac{J+1}{3J} \frac{\mu NM_{0}}{kT_{C}} \right)$$
(24)

Оценка максимального смещения  $T_C$  для  $N = 4\pi$  в случае некоторых типичных ферромагнетиков приведена в таблице 5.

Материал	$M_0$ (emu/cm <sup>3</sup> )	J	$\mu(\mu_{ m B})$	$T_C - T_C'$ (K)
Ni	510	1/2	0,6	0,3
Fe	1750	1	2,2	2
Gd	2120	7/2	7	5

Таблица 5. Максимальное смещение  $T_C$  для Ni, Fe, и Gd, вычисленное по формуле (24) при значении  $N = 4\pi$ .

Таким образом, теоретически показано, что значение размагничивающего фактора N оказывает существенное влияние на положение на температурной шкале измеренной  $T_C$ . Сам фактор, в свою очередь, существенно зависит от формы образца.

#### 3.1.2 Методика учета размагничивающего фактора

Размагничивающие факторы рассчитывались с использованием двух различных подходов. Первый, при котором образцы рассматриваются как эллипсоиды вращения, дает значения факторов N = 0,1 и N = 0,87 для стержня и пластины, соответственно. Данные значения были взяты из [121], рисунки 1–3, затем умножены на  $4\pi$  и плотность гадолиния для более удобной работы с данными. Другая, более реалистическая возможность – рассматривать образцы как прямоугольные призмы. Аналогичные числовые процедуры, как и в первом подходе, но со значениями, взятыми из [108], табл. П дают значения размагничивающих факторов (после умножения на  $4\pi$  и плотность гадолиния) N = 2 и N = 82 для стержня и пластины, соответственно (с точностью около 10%). Так как значения факторов, полученных разными методами, близки, и так как использованные в работе образцы фактически имеют форму прямоугольных призм, дальнейший расчет производился со значениями, полученных из первого подхода. Результаты со значениями размагничивающих факторов, полученных из первого подхода, приводятся для стерами.

Математический анализ (определение температуры Кюри из кривых намагниченности) экспериментальных данных с учетом размагничивающего фактора проводился методом Белова-Горяги [41].

Следующая процедура использовалась для нахождения значений коэффициента a. Вначале экспериментальные зависимости M(H) (рисунок 10 a,b) были преобразованы в зависимости  $H/M(M^2)$ .



**Рисунок 10.** Изотермические полевые зависимости намагниченности для образца гадолиния в форме (a) плоского параллелепипеда (пластина) и (b) вытянутого параллелепипеда (стержень) вблизи предполагаемой  $T_c$  гадолиния. Графики не содержат температурных зависимостей ниже 290,2 K, хотя экспериментальные данные, снятые при температурах ниже 290,2 K, использовались при вычислении температуры Кюри.

Затем каждая кривая *H/M(M<sup>2</sup>)* вблизи предполагаемой температуры Кюри аппроксимировалась линейной или квадратичной зависимостью (для полей выше 2 Тл). Из этой аппроксимации были получены значения коэффициента *a* как точки пересечения экстраполяционного полинома с осью *H/M* (рисунок 11).



**Рисунок 11.** Определение термодинамического коэффициента а в методе Белова-Горяги (линейная аппроксимация кривых Белова).

На рисунке 12 в иллюстративных целях приведены некоторые кривые Белова, полученные в ходе обработки экспериментальных данных.



**Рисунок 12.** Кривые Белова и их линейная аппроксимация (для пластины). В случае стержня вид кривых Белова носит аналогичный характер.

После этого строились графики a(T). Точка, в которой температурная зависимость a(T) пересекает ось T, была принята как «истинная»  $T_C$  – критическая характеристика материала – так как a равняется нулю при температуре Кюри.

Учет размагничивающего фактора производился путем сдвига каждой кривой  $H/M(M^2)$  вдоль оси H/M на величину размагничивающего фактора N, так как

$$\frac{H}{M} = \frac{H_{\text{внешнее}}}{M} - N \tag{25}$$

Значения коэффициента *a* определялись из сдвинутых кривых так, как описано выше. Такая относительно простая процедура корректировки результатов возможна в силу того, что значения размагничивающих факторов были предварительно умножены на  $4\pi$  и плотность Gd.

Стоит заметить, что оригинальные работы [41,44] не рассматривают влияние размагничивающего поля и магнитокристаллической анизотропии материала. Анизотропия в случае гадолиния пренебрежимо мала, но в других материалах ее влияние может быть довольно существенным.

## 3.1.3 Экспериментальные результаты и обсуждение

Используя подход, описанный выше, и зависимости a(T) (рисунок 13 a,b), была определена «истинная» температура Кюри для гадолиния  $T_C = 290,6\pm0,2$  К как для стержня, так и для пластины.



**Рисунок 13 (а,b).** Температурные зависимости термодинамического коэффициента а для стержня и пластины в температурном интервале 280,0-300,2 К. Размагничивающий фактор рассчитан по методу прямоугольных призм (а) и эллипсоидов вращения (b).

Значения температуры Кюри для стержня и пластины, полученные по методу эллипсоидов, незначительно отличаются, при этом, они близки к значению 290,6 К, даже несмотря на то, что метод расчета размагничивающих факторов по методу прямоугольных призм представляется более реалистичным в данном случае. Таким образом, можно сделать вывод о том, что учет размагничивающего фактора, или исключение влияния размагничивающего поля (другими словами, рассмотрение различных образцов при одних и тех же условиях) позволяет получить значение «истинной» температуры Кюри.

Влияние размагничивающего фактора на величину температуры Кюри представлено на рисунке 14.



**Рисунок 14.** Температурные зависимости термодинамического коэффициента а для стержня и пластины в температурном интервале 280,0-300,2 К.

Смещение наблюдаемой температуры Кюри <sub>T<sub>c</sub></sub> для пластины, чей размагничивающий фактор велик, находится в хорошем согласии с соотношением (24). Несмотря на то, что профессор К.П. Белов использовал линейную экстраполяцию, чтобы определить температуру, при которой коэффициент *a* становится равным нулю, данные для пластины показывают, что поведение температурной зависимости далеко от линейного. Даже слабая линейная аппроксимация (рисунок 14) позволяет говорить о том, что величина наблюдаемой  $T_C$  в случае пластины может достигать 283 К. Также можно утверждать, что наблюдаемая  $T_C$  пластины на 6 К ниже температуры Кюри для стержня. Значение  $T_C$  для стержня также немного (~0.4 К) смещается в сторону низких температур.

Таким образом, в работе впервые предложен общий подход, приводящий к определению «истинной» температуры Кюри. Экспериментально наблюдаемая  $T_C$  на самом деле зависит от величины размагничивающего фактора образца. Наблюдаемая  $T_C$  наилучшим образом приближается к значению «истинной» температуры Кюри для образцов с минимальным размагничивающим фактором, то есть у которых  $N \rightarrow 0$ . Поэтому целесообразно использовать образцы с минимально возможным значением размагничивающего фактора. Более того, если форма образца не является относительно простой (эллипсоид вращения, сфера, прямоугольная призма), описанный выше подход может привести к увеличению погрешности в определении  $T_C$ .

# 3.2 Теоретическая оценка максимальной величины магнитокалорического эффекта

Немаловажной прикладной проблемой в деле поиска перспективных материалов для магнитного охлаждения является определение величины МКЭ в магнитных материалах, в частности, ее максимально возможного значения, так как, судя по этой оценке, реальной замены гадолинию для использования в качестве рабочего тела магнитного холодильника, скорее всего, не существует.

Теоретической предпосылкой, определяющей максимальное значение МКЭ, является термодинамическое выражение для адиабатического изменения температуры:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_p} \times \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH$$
(26)

В условиях работы холодильника (в том числе и магнитного), то есть при комнатной температуре, величина ( $-T/C_p$ ) слабо зависит от величины поля *H*: значение *T* близко к 300 K, тогда как по закону Дюлонга-Пти  $C_p$  постоянно и примерно равно 3 *R*/моль, или  $3k_B/$ атом. Таким образом, в целях упрощения и без ограничения общности ( $-T/C_p$ ) рассматривается как постоянная величина. Так как ищется верхняя граница  $\Delta T_{ad}$ , пренебрежение магнитным вкладом в  $C_p$  обосновано. Немедленный вывод, который

следует из такого допущения: адиабатическое изменение температуры, в основном, определяется величиной  $(\partial M(T,H)/\partial T)_{H}$ . Эта частная производная обладает следующими свойствами:  $(\partial M(T,H)/\partial T)_{H}$  - функция двух переменных, T и H; она принимает максимальное значение вблизи $\approx 300$  K; и наименьшее значение вдали от  $T_c$ . В настоящей работе сделано упрощающее предположение относительно  $(\partial M(T,H)/\partial T)_{H}$ , а именно, она принимается равной некоторой отрицательной постоянной  $\zeta$  (независимой от T и H) внутри определенного температурного интервала вблизи  $T_c$  и нулю вне этого интервала. Последствием такого предположения является то, что изотермическое изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}$  имеет ту же форму, что и  $(\partial M(T,H)/\partial T)_{H}$ , а именно, оно равно некоторой постоянной внутри того же самого температурного интервала вблизи  $T_c$  и нулю вне этого интервала. Как следует из соотношения Максвелла, эта постоянная может быть выражена как

$$\left(-\Delta S\right)_{\max} = -\int_{0}^{H} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H} dH = -\zeta \times H.$$
(27)

Однако, целью исследования является адиабатическое  $\Delta T_{ad}$ , а не изотермическое  $\Delta S_{magn}$ , так как в процессе магнитного *охлаждения* температура не остается постоянной. Поэтому рабочая температура на графиках  $\Delta S_{magn}(T)$  двигается не строго вертикально, а с небольшим наклоном.

Пусть H=1 Тл. Тогда площадь под кривой  $\Delta S_{magn}(T)$  равна изменению намагниченности  $\Delta M$ . Известно, что намагниченность может варьироваться от 0 до, самое большее, 10 µ<sub>B</sub>/атом (гольмий). Таким образом, невозможно получить  $\Delta M$  больше, чем 10 µ<sub>B</sub>/атом. Так как площадь под кривой  $\Delta S_{magn}(T)$  ограничена, для кривой существенно иметь такую форму, при которой значение  $\Delta M$  было бы максимальным. Возможны два предельных случая.

(1) Широкий, но низкий пик на зависимости  $\Delta S_{magn}(T)$ . Конструкционно возможно сделать так, чтобы рабочая температура никогда не выходила за пределы интервала, в котором  $(\partial M(T,H)/\partial T)_H \equiv \zeta = \text{const} \neq 0$ . Тогда, как следует из соотношений (26) и (27),

$$\Delta T_{ad} = -\left(\frac{T}{C_p}\right) \times \zeta \times H = -\left(\frac{T}{C_p}\right) \times \Delta S_{\max} .$$
<sup>(28)</sup>

То есть, в данном случае с точностью до множителя значение  $\Delta T_{ad}$  определяется высотой пика  $\Delta S_{magn}(T)$ , который достаточно мал в данном конкретном случае [122,123,124]. Примеры подобного поведения  $\Delta S_{magn}(T)$  представлены на рисунках 15, 16.



**Рисунок 15.** Зависимости изменения магнитной части энтропии от температуры для соединения  $La_{0.65}Ca_{0.35}Ti_{1-x}Mn_xO_3$  при изменении магнитного поля  $\Delta H = 30\kappa \Im [123]$ .



**Рисунок 16.** Зависимости изменения магнитной части энтропии от температуры для соединений типа RNi<sub>2</sub> при изменении магнитного поля  $\Delta H = 50 \kappa \Im [124]$ .

(2) Высокий, но узкий пик на зависимости  $\Delta S_{magn}(T)$ . Пусть начальная температура лежит внутри интервала, в котором  $(\partial M(T,H)/\partial T)_H \equiv \zeta$ . Так как приложенное магнитное поле меняется, температура быстро двигается к краям этого интервала, где  $(\partial M(T,H)/\partial T)_H$  зануляется и, как следует из соотношения (26), дальнейшее изменение температуры невозможно. В данном случае максимально возможное  $\Delta T_{ad}$  равно ширине пика  $\Delta S_{magn}$ . Таким образом, материалы с узким пиком  $\Delta S_{magn}$  могут быть хорошими для магнитного охлаждения только для узкого интервала рабочей температуры в составном рабочем теле [125,126] (рисунок 17, 18).



**Рисунок 17.** Зависимости изменения магнитной части энтропии от температуры для соединения  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$  при изменении магнитного поля  $\Delta H = 50\kappa \Im [125]$ .



**Рисунок 18.** Зависимости изменения магнитной части энтропии от температуры для соединения  $Mn_{1-x}Fe_xAs$  при изменении магнитного поля  $\Delta H = 50\kappa\Im[126]$ .

Оптимальный случай достигается [15,16,127,128] когда для отношения параметров пика выполняется следующее условие:

$$\frac{(ширина)}{(высота)} = \frac{T}{C_p}$$
(29)

или

$$(\text{ширина})^2 = \frac{T}{C_p} \times (\text{RCP})$$
(30)

где (ширина) =  $\Delta T_{ad}^{\max}$ , RCP (relative cooling power) – относительная мощность охлаждения [47]. Тогда

$$\Delta T_{ad}^{\max} = \sqrt{\frac{T}{C_p} \times (\text{RCP})} \,. \tag{31}$$

Предполагая для определенности *H* = 1 Тл, тогда

$$\Delta T_{ad}^{\max} = \sqrt{T \times \frac{\Delta M}{C_p}} \times (1 \,\mathrm{T}\pi)$$
(32)

где  $T \approx 300$  K.

Так как известно, что никакой чистый металл не может соперничать с металлическим гадолинием по величине МКЭ в области комнатной температуры, допустимо рассмотреть гипотетическое бинарное соединение. Пусть молекула состоит из двух атомов, один из который обладает максимально возможным магнитным моментом, 10  $\mu_B$  (например, Но), другой – немагнитен. Таким образом,  $\Delta M = 10 \mu_B$ /молекула. По закону Дюлонга-Пти,  $C_p = 6 k_B$ /молекула. (Более сложные структуры вряд ли будут более предпочтительны в силу того, что у них будет выше значение  $C_p$ .) Взяв  $T \approx 300$  К,  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  Дж/Тл и  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К из соотношения (32) можно получить

$$\Delta T_{ad}^{\max} \approx 18 \text{ K} \tag{33}$$

для такого весьма специфического гипотетического соединения.

Данный результат правильнее переписать в виде сильного неравенства,

$$\Delta T_{ad} \ll 18 \text{ K.} \tag{34}$$

Любые отклонения от сделанных предположений (неоптимальное отношение для пика  $\Delta S_{magn}$ , разбавление состава немагнитными атомами, использование 3d элементов вместо редких земель, учет магнитного вклада в  $C_{p}$ , и т.д.) неизбежно понизит эту верхнюю оценку.

#### 3.3 Поведение аномалий магнитотепловых свойств

Для анализа поведения аномалий магнитотепловых свойств гадолиния рассмотрим простейший случай фазового перехода ФМ-ПМ для идеального ферромагнетика. Как было теоретически и экспериментально показано в работе [38], для простого ферромагнетика и для данного изменения магнитного поля возможно определить конкретную температуру  $\Theta(H)$ , вблизи которой должен наблюдаться максимум МКЭ. Эта температура выше, чем температура, в которой достигается максимум теплоемкости в случае нулевого магнитного поля. Если магнитное поле уменьшается в адиабатическом процессе, то максимум МКЭ приближается к характеристической температуре  $\Theta(H)$ , в которой магнитное поле не оказывает влияния на теплоемкость. В общем случае, когда магнитное упорядочение отличается от случая простого ферро- или антиферромагнетика, или для случаев, когда наблюдается более одного магнитного фазового перехода, поведение МКЭ, как функции
температуры, становится более сложным (появляются дополнительные максимумы и минимумы) и зависит от того, как много новых экстремумов появилось, и где теперь находятся характеристические температуры  $\Theta(H)$ .

В сильных магнитных полях максимум МКЭ смещается в сторону более высоких температур. В настоящей работе сделана попытка определить поведение точки максимума МКЭ в слабых магнитных полях. Что касается условной границы между слабыми и сильными магнитными полями, то термин "слабый" используется в связи с изменением характера смещения максимума теплоемкости при приложении поля. В работе [46] исследовано поведение смещения максимума теплоемкости и показано, что в полях менее 2,4 Тл максимум теплоемкости смещается в сторону низких температур, тогда как в полях выше 2,4 Тл максимум смещается в сторону более высоких. Таким образом, значение поля 2,4 Тл принято в настоящей работе в качестве условной границы между слабыми и сильными магнитными полями. Таким образом, представляет интерес сопоставить характер поведения теплоемкости, намагниченности и МКЭ в данном интервале магнитных полей.

Теоретическое предположение о возможном направлении смещения может быть дано в рамках разрабатываемой в данной работе модели. Так как точка максимума МКЭ определяется точкой пересечения температурных зависимостей теплоемкости в различных полях, и так как известно, что эта точка смещается в сторону более высоких температур при увеличении поля (в сравнении с нулевым полем) [38], что, например, подтверждает рисунок 2a (рисунок 19) работы [38], можно предположить, что точка максимума МКЭ в слабых магнитных полях также смещается в сторону более высоких температур.



**Рисунок 19.** Зависимость теплоемкости соединения ErAgGa от температуры в магнитных полях 0; 53,2 и 98,5 кЭ [38].

В ходе выполнения настоящей работы была проведена серия экспериментов на высокочистом поликристаллическом гадолинии, в которой удалось наблюдать смещение точки максимума МКЭ, производной намагниченности по температуре, а также теплоемкости при увеличении приложенного магнитного поля. Экспериментальные результаты вычисления производных намагниченности *dM/dT* для поликристалла гадолиния представлены на рисунке 20ab.



**Рисунок 20.** (а) Зависимость производной намагниченности dM/dT поликристалла гадолиния (99,99+ wt. %) от температуры при значениях магнитного поля 10; 50 и 100 Э. (b) Зависимость производной намагниченности dM/dT поликристалла гадолиния (99,99+ масс. %) от температуры при значениях магнитного поля 500; 1000 и 2000 Э.

Экспериментальные результаты измерения теплоемкости для поликристалла гадолиния представлены на рисунке 21.



**Рисунок 21.** Зависимость теплоемкости поликристалла гадолиния (99,99+ масс. %) от температуры при различных значениях магнитного поля.

Экспериментальные результаты измерения МКЭ для поликристалла гадолиния представлены на рисунке 22.



**Рисунок 22**. Зависимость магнитокалорического эффекта поликристалла гадолиния (99,99+ масс. %) от температуры при различных значениях магнитного поля. Штриховая линия обозначает направление смещения точки максимума МКЭ при увеличении поля.

Смещение точки максимума МКЭ, минимума производной намагниченности по температуре, а также теплоемкости при увеличении приложенного магнитного поля представлено на рисунке 23. Для построения смещения точки максимума теплоемкости использовались данные, полученные в настоящей работе, а также результаты измерений теплоемкости на монокристалле гадолиния, приведенные в работе [16].



**Рисунок 23.** Зависимость смещения точки максимума МКЭ, точки минимума производной намагниченности по температуре и теплоемкости (данные получены в рамках данной работы, а также взяты из работы [16]) в поликристалле гадолиния

(99,99+ масс. %) от приложенного магнитного поля. На рисунке  $au_{pk} = rac{T_{max}}{T_C}$ , где  $T_{max}$  -

температура, в которой наблюдается максимум теоретически рассчитанной в работе [46] теплоемкости. Сплошная линия – теоретическая кривая смещения максимума теплоемкости из работы [46]. Место расположения максимумов всех магнитотепловых свойств определялось по методу наименьших квадратов.

Из рисунка можно видеть, что точка максимума МКЭ смещается в сторону более высоких температур с примерной скоростью 2 К/Тл. Таким образом, показано, что поведение точки максимума МКЭ как в сильных, так и слабых полях аналогично, то есть независимо от величины поля она смещается в сторону более высоких температур. Кроме того, это согласуется с предыдущим предположением о том, что точка максимума МКЭ смещается с полем в ту же сторону, что и точка пересечения зависимостей теплоемкости в нулевом и ненулевом магнитном поле. Поведение точки минимума производной

намагниченности по температуре  $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H}$ аналогично поведению точки максимума

МКЭ: она также смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения приложенного магнитного поля.

В то же время характер смещения максимума теплоемкости изменяется: в полях до 1,5 Тл максимум теплоемкости смещается в сторону низких температур, тогда как в полях выше 1,5 Тл – в сторону более высоких, что соответствует теоретическим предсказаниям [46].

В настоящее время строгое теоретическое объяснение такого поведения теплоемкости отсутствует. Одним из возможных подходов в понимании данного явления может стать изучение полевой зависимости магнитной части теплоемкости, что и было сделано в настоящей работе. Из полной теплоемкости (рисунок 21) был выделен магнитный вклад в теплоемкость  $C_{magn}(H)$  с использованием следующей процедуры. Вопервых, путем моделирования было вычислено теоретическое значение суммы решеточного и электронного вкладов C<sub>latt</sub>+C<sub>el</sub> в теплоемкость гадолиния. Решеточная и электронная теплоемкость не зависят от величины магнитного поля, и их значения считаются одинаковыми для всех редкоземельных металлов, включая немагнитные лантан и лютеций. Таким образом, значения теплоемкости для La и Lu, которые не содержат магнитного вклада, были получены экспериментально. Сумма электронной и решеточной теплоемкостей гадолиния вычислялась согласно пропорциональному распределению экспериментальных значений теплоемкостей La и Lu в соответствии с соотношением  $C_{latt}+C_{el}(Gd) = 0.5C_{p}(La) + 0.5C_{p}(Lu)$ , где  $C_{p}$  - экспериментальные значения теплоемкости немагнитных РЗМ. Коэффициенты соответствуют тому факту, что гадолиний находится ровно в середине ряда РЗМ. Так, например, для тербия данное эмпирическое правило модифицируется к виду  $C_{latt}+C_{el}(Tb) = 6/14C_p(La) + 8/14C_p(Lu)$ , и так далее. Затем рассчитанный вклад вычитался из экспериментальных значений полной теплоемкости гадолиния. При этом был получен набор кривых  $C_{magn}(T)$ . На каждой кривой температурной зависимости теплоемкости  $C_{magn}(T)$  при каждом значении магнитного поля выбиралась одна и та же температура (например, 290 K), и значения (точки)  $C_{magn}(T)$  при данной температуре выбирались на всех доступных кривых (по количеству зависимостей C<sub>magn</sub>(T)). В результате описанной процедуры были построены полевые зависимости теплоемкости поликристаллического гадолиния, магнитной представленные на рисунке 24.



**Рисунок 24.** Полевые зависимости магнитного вклада в теплоемкость поликристаллического гадолиния в температурном интервале 281-299 К в диапазоне магнитных полей до 2,5 Тл.

Очевиден практически независимый характер поведения магнитного вклада в теплоемкость от величины приложенного магнитного поля в интервале полей от 1 до 2,5 Тл при температурах, близких к температуре Кюри (~ 291 К). Можно также отметить, что магнитная теплоемкость сходится к значению ~ 19 Дж/моль К в указанном интервале магнитных полей при всех температурах измерения. Немонотонное поведение теплоемкости наблюдается в низкополевой области (менее 0,5 Т) при температурах ниже точки Кюри. Можно заключить, что в температурном диапазоне, близком к точке фазового перехода ФМ-ПМ (291-293 К) зависимость магнитной теплоемкости от магнитного поля является незначительной или же совсем отсутствует, что позволяет предположить, что в данной области магнитная подрешетка материала может считаться невосприимчивой к влиянию внешнего магнитного поля. В этом смысле (проводя определенную аналогию с теорией Ландау фазовых переходов второго рода, разработанной для нулевого магнитного поля) отсутствие зависимости магнитного вклада в теплоемкость (соответственно, и изменения магнитной части энтропии) от величины внешнего может быть признаком фазовой трансформации магнитного поля ферромагнетика в ненулевом магнитном поле. Тем не менее, данное предположение требует тщательной теоретической и экспериментальной проверки на других ФМ материалах. Важно также отметить, что характер поведения магнитного вклада

в теплоемкость выше и ниже температуры Кюри также существенно отличается. Если выше точки Кюри воздействие магнитного поля приводит к подавлению магнитной части теплоемкости, то выше данной точки этот вклад возрастает при воздействии внешнего магнитного поля, что также может являться одним из признаков точки фазовой трансформации в магнитном поле. Вероятно, именно такое резкое изменение характера полевой зависимости магнитной теплоемкости в области фазового перехода и приводит к сдвигу максимума теплоемкости в слабых магнитных полях.

Данный результат важен с практической точки зрения, так как знать положение точек максимумов МКЭ, теплоемкости и производной намагниченности в рабочем поле магнитного холодильника необходимо, в особенности, для составных рабочих тел, каждое из которых работает в узком температурном интервале 3-5 К, и максимальное значение МКЭ в рабочем поле (например, 1 Тл) должно лежать именно в этом диапазоне. В противном случае, в результате значительного смещения точки максимума магнитный рефрижератор будет работать не в оптимальном режиме.

## 3.4 Универсальная кривая магнитокалорического эффекта

На рисунке 25 представлены различные зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  для разных значений максимального приложенного магнитного поля.



**Рисунок 25.** Температурные зависимости адиабатического изменения температуры, измеренного в поликристаллическом гадолинии для максимального приложенного поля в диапазоне от 0,5 Тл до 1,87 Тл (от 0,38·10<sup>6</sup> А/м до 1,50·10<sup>6</sup> А/м). Сплошные линии на рисунке являются сплайн-интерполяцией полученных данных. Измерения проводились на том же образце поликристаллического гадолиния, что использовался для измерений на рисунке 23.

Для того, чтобы определить положение и величину пика, была произведена сплайнинтерполяция экспериментальных данных. В точке максимума поведение полевой зависимости  $\Delta T_{ad}$  может быть описано степенным законом:

$$\Delta T_{ad}^{pk} \propto H^p \tag{35}$$

по аналогии со степенным законом для  $\Delta S_{magn}$ . Из кривых на рисунке 25 может быть получено числовое значение степени *p* путем нелинейной аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 26).



**Рисунок 26**. Полевая зависимость максимального адиабатического изменения температуры, полученная из сплайн-интерполяции на рисунке 25. Линия изображает аппроксимацию зависимости степенным законом.

Полученное значение  $p = 0,70\pm0,01$ . Этот результат находится в хорошем согласии с данными, известными из литературы [129]. Из данного результата можно сделать два промежуточных вывода: значение степени отличается от значения для  $\Delta S_{magn}$  в Gd [130], а также от значения 2/3, которое следует из модели среднего поля [131]. Как следует из [54], теплоемкость изменяется с полем по закону

$$\frac{C_p(t,H)}{H^{-\alpha/\Delta}} = c\left(\frac{H}{|t|^{\Delta}}\right)$$
(36)

где *с* - функция «скейлинга». Таким образом, «скейлинговая» форма магнитного уравнения состояния запишется как:

$$\frac{M}{|t|^{\beta}} = m_{\pm} \left( \frac{H}{|t|^{\Delta}} \right)$$
(37)

где  $t = (T - T_C)/T_C$  - приведенная температура,  $T_C$  - температура Кюри,  $\Delta = \beta \delta$  - критический показатель степени, знак плюс (минус) отвечает случаям t>0 (t<0), соответственно. Таким образом, соотношение для МКЭ (26) преобразуется к виду

$$\Delta T_{ad} = -\int_{0}^{H/|t|^{\Delta}} dx \frac{T}{H^{-\alpha/\Delta}c(x)} |t|^{1-\alpha} \left(\beta m_{\pm}(x) - \Delta x m'_{\pm}(x)\right) = -|t| \int_{0}^{H/|t|^{\Delta}} dx \frac{T}{c(x)} x^{\alpha/\Delta} \left(\beta m_{\pm}(x) - \Delta x m'_{\pm}(x)\right) = (38)$$
$$|t| \tilde{f}(t/H^{1/\Delta}) = H^{\frac{1}{\Delta}} f(t/H^{1/\Delta})$$

Данное соотношение показывает, что если приведенная температура *t* изменяется из-за множителя, пропорционального  $H^{1/\Delta}$ , и адиабатическое изменение температуры также изменяется пропорционально  $H^{1/\Delta}$ , экспериментальные данные должны «выродиться» в одну кривую. Так как  $\Delta T_{ad}$  – значение адиабатического изменения температуры на температурной шкале, резонно предположить, что оно подвергается «скейлингу» с полем так же, как и вся температурная ось. Следует заметить, что магнитная часть энтропии изменяется с полем по-другому, а именно, пропорциональна  $H^{(1-\alpha)/\Delta}$  (где  $1-\alpha=\beta+\Delta-1$ ) [53]. В модели среднего поля  $\alpha=0$  и полевые зависимости для обеих величин совпадают, как и предсказано в [131]. Однако, для любых других значений критических экспонент полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta S_{magn}$  различны, что находится в согласии с экспериментальными результатами настоящей работы.

Если рассматривать малые, но ненулевые, значения показателя  $\alpha$ , что несколько усложнит процедуру его экспериментального определения, то сравнение двух различных полевых зависимостей  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta S_{magn}$  может стать потенциально успешным методом определения значения  $\alpha$ . Однако, поскольку экспериментальная установка для измерения кривых намагниченности, из которых рассчитывается  $\Delta S_{magn}$ , и установка для измерения  $\Delta T_{ad}$  различны по самому принципу измерения, обнаружение даже небольшой разницы между этими зависимостями в значительной степени зависит от правильной полевой и температурной калибровок обеих установок. Поэтому в зависимости от условий измерения могут наблюдаться небольшие флуктуации температуры образца, которые налагают существенные ограничения на точное определение  $\alpha$  таким способом. В настоящее время предпринимаются более детальные попытки преодоления этих экспериментальных ограничений.

Феноменологическая процедура построения универсальной кривой для  $\Delta T_{ad}$  состоит в нормировке кривых  $\Delta T_{ad}$  относительно их максимума и перенормировке оси температур в соответствии с формулой

$$\theta = \left(T - T_C\right) / \left(T_r - T_C\right) \tag{39}$$

где  $T_r$  - температура в такой точке каждой кривой, для которой выполняется соотношение  $\Delta T_{ad} / \Delta T_{ad}^{pk} = k$  при  $T > T_c$ , и k - константа, меньшая любой наперед заданной величины (в данной работе k=0,5), которая вводится для выбора эквивалентных точек на разных экспериментальных кривых при той же самой приведенной температуре  $\theta = 1$ . На рисунке 27 изображена универсальная кривая, построенная для экспериментальных кривых  $\Delta T_{ad} (T, H)$  на рисунке 25.



**Рисунок 27.** Универсальная кривая для кривых адиабатического изменения температуры на рисунке 25. Сплошная линия изображает усреднение различных кривых, соответствующих различным полям.

Согласие между этим феноменологическим построением и соотношением (38) можно проверить, построив полевую зависимость опорной температуры  $T_r$ . В соответствии с изложенными выше теоретическими положениями  $T_r$  должна изменяться с полем точно так же, как и  $\Delta T_{ad}$ . Поэтому так же, как нелинейная аппроксимация была использована для построения полевой зависимости  $\Delta T_{ad}$  на рисунке 25, так же она была использована для построения оси абсцисс на рисунке 28, на котором прямая линия – это линейная аппроксимация данных, подтверждающая хорошее согласие между теорией и феноменологической процедурой.



**Рисунок 28.** Полевая зависимость опорной температуры, используемой для построения универсальной кривой. Значения показателя степени  $\Delta$  было получено из нелинейной аппроксимации на рисунке 26. Сплошная линия изображает линейную аппроксимацию данных.

Дальнейшая проверка показала, что температура максимума адиабатического изменения температуры,  $T_{pk}$ , меняется с полем аналогичным образом. В данном случае процедура несколько усложняется, так как для точного определения значения  $T_{pk}$  необходимо выполнить упомянутую выше сплайн-интерполяцию полученных кривых. Взяв значение разрешения по температуре, равное 0,1 К, можно получить смещение положение точки максимума адиабатического изменения температуры (рисунок 29).



**Рисунок 29.** Полевая зависимость температуры максимума адиабатического изменения температуры, определенная и сплайн-полиномов на рисунке 25. Значения показателя степени  $\Delta$  было получено из нелинейной аппроксимации на рисунке 26. Сплошная линия изображает линейную аппроксимацию данных.

Безотносительно к величине дискретизации данных, обусловленной выбранной величиной разрешения, подобная полевая зависимость наблюдается всегда.

Для максимального приложенного поля 1,87 Тл, величина смещения точки максимума МКЭ (адиабатического изменения температуры) достигает порядка 1 К в сторону более высоких температур. Пересечение графиков линейных интерполяций на рисунке 28 и рисунке 29 с осью температур должно дать значение температуры Кюри, которое, естественно, должно быть одним и тем же для обоих случаев. Полученные значения 294,5±0,1 К и 294,3±0,1 К подтверждают хорошее согласие между теорией и экспериментом.

# ГЛАВА 4. Магнитные и магнитотепловые свойства тербия

# 4.1 Магнитная фазовая диаграмма

Изотермические полевые зависимости намагниченности монокристалла тербия, измеренные в температурном диапазоне 5 - 212 К во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси b кристалла, показаны на рисунке 30. Экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с предыдущими данными [55,56]. Намагниченность практически насыщается в поле 6 кЭ. Значение намагниченности насыщения, соответствующее ~ 9.02  $\mu_B$  (~315 emu/г), находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, известными из литературы [56], а также с теоретическим значением [17]. В указанном температурном диапазоне тербий является ферромагнетиком, и наблюдение каких-либо метамагнитных особенностей, характеризующих фазовые переходы, не ожидается. Действительно, В хорошем согласии со сделанным предположением кривые намагниченности не показывают существования какого-либо магнитного фазового перехода, и поэтому на рисунке 30 низкополевые части кривых намагниченности M(H) детально не показаны, так как никаких особенностей не заметно даже в полях, намного меньших поля насыщения.



**Рисунок 30.** Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 5 и 212 К в магнитном поле от 0 до 40 кЭ, приложенном вдоль оси легкого намагничивания.

Как видно из рисунка 31а, b при температуре ниже 220 К Tb не претерпевает никаких магнитных фазовых переходов – кривые намагниченности являются типичными для ФМ состояния с большой областью парапроцесса (области истинного

намагничивания). Для всех редкоземельных металлов, в которых существует ГАФМ упорядочение, наблюдается общее поведение кривых M(H), при котором намагниченность вначале линейно увеличивается при увеличении поля; затем, когда значение поля превышает некоторое критическое значение, наблюдается скачкообразное изменение намагниченности, и после этого намагниченность достаточно быстро достигает насыщения ниже температуры Нееля. Так, в тербии на кривых намагниченности при температурах выше 221 К наблюдаются небольшие метамагнитные «ступеньки», соответствующие фазовому переходу  $\Phi$ M-A $\Phi$ M.



Tb, H || b

**Рисунок 31. (a,b).** (a) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 215 и 220 К в магнитном поле от 0 до 1 кЭ. (b) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 221 и 225 К в магнитном поле от 0 до 1 кЭ.

На рисунке представлены кривые намагниченности, измеренные в низкополевой области, так как характерные метамагнитные особенности незаметны в меньшем масштабе. В отличие от предыдущих исследований, в настоящей работе удалось собрать экспериментальные данные M(H) в очень слабых магнитных полях (менее 30 Э; в СКВИД магнитометре поле измеряется непосредственно). Такие данные, как правило, отсутствуют на кривых намагниченности, представленных в предыдущих работах, из-за учета существенных значений размагничивающих факторов образцов, использованных авторами. Так, в работе [132] на основе магнитных измерений M(H) и M(T) была построена фазовая диаграмма тербия. Значения критических полей были определены как точки пересечения экстраполированных линейных частей кривых намагниченности, так как авторам не удалось получить надежных экспериментальных данных в низкополевой области. В результате построенная фазовая диаграмма представляет только три фазы

с геликоидальным АФМ упорядочением в диапазоне температур 221-228 К и в полевом интервале, ограниченном значением 150 Э. При этом, ошибки определения значений критических полей составляли, по крайней мере, одну треть от самих значений в силу применения такой процедуры экстраполяции. В настоящей работе путем минимизации значения размагничивающего фактора удалось получить надежные экспериментальные данные в низкополевой области. Данный подход, возможно, не является столь критичным при температурах ниже 220 К, но становится весьма важным при более высоких температурах. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что ГАФМ структура существует в интервале температур от 221 K до 228 K и в диапазоне полей от  $\sim$ 10 Э до ~ 150 Э. При этом, значение критического поля, связанное с фазовым переходом ФМ-АФМ, вначале увеличивается с ~ 10 Э при 221 К до ~ 150 Э (максимальное значение при 226 К) и затем уменьшается до нуля в точке Нееля при 228 К (см. рисунок 32), где АФМ фаза полностью подавляется. При увеличении и уменьшении магнитного поля наблюдается полевой гистерезис, то есть значения критического поля, соответствующие резкому изменению намагниченности, различны, и зависят от направления изменения внешнего магнитного поля. Интервал между этими двумя значениями критических полей считается областью метастабильных состояний в тербии. Объяснение такого поведения приведено в работе [133], в которой указано на существенную роль задержки образования зародышей магнитных фаз. Согласно проведенным исследованиям зародыш ФМ фазы образуется при критическом значении магнитного поля в результате расщепления доменной стенки, которая разделяет антиферромагнитные домены. В полях, меньших критического, происходит резкое уменьшение намагниченности, если образование зародыша АФМ фазы более энергетически выгодно. Для того, чтобы сдвинуть границы АФМ фазы внутри ФМ фазы, необходимо такое уменьшение поля, которое обеспечивало бы прохождение потенциальных барьеров, которые возникают вследствие взаимодействия между узкими доменными границами и дефектами кристаллической структуры, которые, в свою очередь, могут вносить свой вклад в гистерезисные свойства из-за гигантской магнитострикции в тербии [18]. Скачкообразное изменение намагниченности явно наблюдается при 227 К, однако при 228 К (точка Нееля), оно сводится к изменению наклона зависимостей M(H). На рисунке 32 можно заметить, что при 229 K и более высоких температурах, на кривых намагниченности более не наблюдается метамагнитных особенностей, так как тербий переходит в парамагнитное состояние, а при температурах выше 244 К поведение кривых становится практически линейным. Кривые М(Н), измеренные в непосредственной близости от температуры Нееля (229-239 К) не являются линейными в низкополевой области.



**Рисунок 32.** Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 226 и 250 К в магнитном поле от 0 до 2,5 кЭ.

Таким образом, анализ кривых намагниченности M(H) показывает, что тербий является ферромагнетиком до 221 К, в диапазоне температур от 221 К до 228 К в полях 0-150 Ое в тербии наблюдается геликоидальное АФМ упорядочение, и выше 228 К он является парамагнетиком. В отличие от предыдущих исследований, в настоящей работе не удалось обнаружить доказательств существования веерной фазы, основываясь только на изотермических измерениях намагниченности. В работе [134] сделано предположение о том, что ограниченный линейный участок возле «ступеньки» на кривых намагниченности при  $T_C < T < 222,8$  К (рисунок 1 [134]) свидетельствует о существовании веерной структуры, которая ограничена узким температурным диапазоном в непосредственной близости от температуры Кюри. Так как образцы, использованные авторами, были сферической формы, большие значений внутренних размагничивающих полей не позволили им представить экспериментальные результаты измерений M(H)в полях ниже 200 Э. В этом случае они не могли гарантировать, что линейная область на кривых намагниченности не была экспериментальной ошибкой, связанной с учетом влияния размагничивающего фактора. Однако, важно отметить, что значение RRR для использованных образцов составляло 120, что говорит о достаточно хорошей чистоте материала. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что доказать существование веерной фазы в тербии только на основе магнитных измерений, вероятно, представляется невозможным, и для ее обнаружения необходимо комплексное исследование.

Вместе с магнитными измерениями вдоль оси легкого намагничивания измерения кривых намагниченности при характерных температурах были выполнены вдоль оси трудного намагничивания – кристаллографическая ось гексагональной симметрии *с* (рисунок 33).



**Рисунок 33.** Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 5 и 227 К в магнитном поле от 0 до 70 кЭ, приложенном вдоль оси трудного намагничивания.

Значение намагниченности далеко от насыщения. Так, например, значение намагниченности, равное 130 ети/г при 220 К было достигнуто уже в поле 1 кЭ вдоль легкой оси; вдоль трудной оси это значение недостигнуто даже в поле 70 кЭ. Зависимости не являются строго прямыми линиями, они все же имеют некоторую тенденцию к насыщению, но максимального поля в 70 кЭ, доступного в СКВИД магнитометре, очевидно, не хватает для насыщения. Кривая, измеренная при 5 К, имеет характерную особенность (резкое увеличение намагниченности в области высоких магнитных полей), которая предположительно связано с наличием оксида тербия  $Tb_2O_3$  в качестве примеси в металле при низкой температуре (аналогичная аномалия наблюдалась в металлическом гадолинии при магнитных измерениях вдоль оси трудного намагничивания [135]). Вид кривых не позволяет обнаружить какие-либо аномалии, связанные с изменением магнитной структуры вдоль оси трудного намагничивания.

Температурные зависимости намагниченности вдоль оси *b*, измеренные в полях 50 и 100 Э, показаны на рисунке 34 а,b. Пики, наблюдаемые при 220,4 и 228,4 К в поле 50 Э и при 220 К и 227,9 К в поле 100 Э соответствуют фазовому переходу первого рода ФМ-АФМ и второго рода АФМ-ПМ, соответственно.



**Рисунок 34. (a,b).** (a) Изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 5-250 K в магнитном поле 50 и 100 Э, направленном вдоль оси b. (b) Изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурном диапазоне 5-250 K в магнитном поле 100 Э.

Экспериментальные значения M(T) находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными результатами [56]. Можно отметить, что переход АФМ-ПМ обладает чертами, характерными для температуры Нееля, а именно, максимум на температурной зависимости, соответствующий переходу, смещается в сторону низких температур с увеличением поля (как в типичных антиферромагнетиках), что означает, что приложенное поле способствует разрушению АФМ упорядочения. Для зависимости, измеренной в поле 100 Э, поведение намагниченности при температуре ниже 221 К существенно отличается для охлажденного в нулевом поле и затем нагретого в поле образца (ZFC) и для охлажденного в ненулевом поле образца (FC), (Рисунок 34b). Так как материал имеет отдельные домены ниже температуры магнитного упорядочения, для того, чтобы их сориентировать, требуется некоторое минимальное значение поля. Легче сориентировать магнитные домены при более высоких температурах. Это означает, что когда образец охлаждается в слабом поле от комнатной температуры, домены могут легче сориентироваться при температурах в непосредственной близости ниже температуры Кюри, но когда образец нагревается после того, как был охлажден в нулевом поле, домены могут быть «заморожены», и таким образом, они буду сопротивляться ориентированию, пока не будут достаточно нагреты. На рисунке 34b можно видеть, что коэрцитивность сохраняется вплоть до точки Кюри, в которой при поле 100 Э ФМ упорядочение начинает замещаться промежуточной фазой.

В точке Кюри наблюдается небольшой температурный гистерезис (первый пик на зависимости M(T)), что свидетельствует о том, что переход АФМ-ФМ является переходом первого рода. В то же время гистерезис для перехода АФМ-ПМ не наблюдается, что подтверждает предположение о втором роде этого перехода.

Две аномалии все еще присутствуют на зависимостях M(T) в полях 500 и 1000 Э. (Рисунок 35)



**Рисунок 35.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 150-250 К в магнитном поле 500 и 1000 Э, направленном вдоль оси b. На вкладке представлены изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурном диапазоне 5-280 К в магнитном поле 1000 Э.

При этом два явно различимых пика, соответствующих точкам Кюри и Нееля, более не наблюдаются (в сравнении с низкополевыми измерениями). На кривых наблюдаются две точки перегиба (отмечены стрелками), которые могут быть связаны с положением фазовых переходов. Более того, расположение указанных изломов зависит от величины магнитного поля. В противоположность температуре Нееля, точка Кюри смещается в сторону более высоких температур с увеличением магнитного поля. Коэрцитивность значительно уменьшается в сравнении со случаем 100 Э, так как величины поля практически достаточно, чтобы упорядочить большинство доменов в  $\Phi$ M состоянии при температуре ниже  $T_C$  (см. вкладку рисунка 35).

На рисунке 36 представлены температурные зависимости намагниченности M(T) при 3,5, 5 и 10 кЭ. Максимумы, соответствующие точкам фазовых переходов, исчезают, и наблюдается монотонное уменьшение намагниченности с увеличением магнитного поля.



**Рисунок 36.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 180-280 К в магнитном поле 3,5; 5 и 10 кЭ, направленном вдоль оси b. На вкладке представлены температурные зависимости производных намагниченности в указанных полях в том же температурном диапазоне.

Такое поведение кривых M(T) свидетельствует о том, что величина магнитного поля в диапазоне от 3,5 до 5 кЭ является критической для области существования промежуточной фазы предположительно веерного типа, которая полностью подавляется в полях, превышающих некоторое критическое значение. Как будет показано ниже (см. данные измерения теплоемкости) величина поля 5 кЭ является критической. В связи с монотонным уменьшением намагниченности непосредственно из кривых M(T)достаточно трудно точно определить положение точек переходов, поэтому в качестве положения точки перехода выбиралась температура, соответствующая минимуму производной dM/dT, которая показывает только одну аномалию при таких значениях магнитного поля, которая соответствует переходу ФМ-ПМ, что находится в хорошем согласии с результатами, полученными из измерения теплоемкости (см. ниже). Также можно отметить, что критическая точка этого перехода смещается в сторону более высоких температур, что опять-таки согласуется с поведением максимума теплоемкости (см. ниже).

Температурные зависимости намагниченности, измеренные вдоль оси трудного намагничивания, представлены на рисунке 37.



**Рисунок 37.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Tb, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 5-280 К в магнитном поле 5; 10 и 15 кЭ, направленном вдоль оси с. На вкладке представлены температурные зависимости производных намагниченности в указанных полях в том же температурном диапазоне.

В целом, вид кривых аналогичен виду зависимостей, измеренных вдоль легкого направления, однако в данном случае кривые, очевидно, очень далеки от насыщения даже в случае максимального поля 15 кЭ. При этом зависимости ведут себя типичным образом для материала, испытывающего фазовый переход ФМ-ПМ. По всей видимости, в области высоких полей (выше 5кЭ) тербий испытывает фазовый переход ФМ-ПМ по всему объему кристалла, причем температура перехода вдоль трудного направления приблизительно совпадает с температурой перехода вдоль легкого направления (~ 231 K). Измерения температурных зависимостей намагниченности вдоль трудного направления в слабых полях не проводились из-за малых величин намагниченности.

Температурные зависимости реальной и мнимой компоненты магнитной восприимчивости, измеренные вдоль оси b в диапазоне температур от 5 до 300 K, представлены на рисунке 38a, b, соответственно.



**Рисунок 38. (a,b).** (a) Реальная компонента магнитной восприимчивости Tb, измеренная в режиме ZFC, в температурном диапазоне 200-250 К в переменном магнитном поле 2,5 Э вдоль оси b. (b) Мнимая компонента магнитной восприимчивости.

На рисунке 38a показана температурная зависимость реальной компоненты восприимчивости с двумя явно различимыми пиками: максимумы вблизи 220 К и 228 К, соответствующие точкам Кюри и Нееля. Два максимума также наблюдаются на зависимости мнимой компоненты восприимчивости практически при тех те же температурах, что и у реальной компоненты. Положение пиков хорошо согласуется с магнитными измерениями, и так как измерение мнимой компоненты магнитной восприимчивости считается одним из наиболее надежных экспериментальных методов определения положения фазовых переходов, можно сделать вывод о том, что никаких других магнитных фазовых переходов в нулевом поле, за исключением обнаруженных в результате магнитных измерений, в тербии не происходит.

Для сравнения на рисунке 39 приводятся зависимости магнитной восприимчивости, измеренные вдоль трудной оси.



**Рисунок 39. (a,b).** (a) Реальная компонента магнитной восприимчивости Tb, измеренная в режиме ZFC, вдоль легкого и трудного направления в температурном диапазоне 200-250 К в переменном магнитном поле 2,5 Э. (b) Мнимая компонента магнитной восприимчивости.

Можно заметить, что абсолютные величины как реальной, так и мнимой частей, измеренные вдоль трудного направления практически на порядок отличаются от соответствующих величин вдоль легкого направления. Несмотря на особенную чувствительность данной экспериментальной методики, аномалии, связанные с наличием магнитных фазовых переходов вдоль оси трудного намагничивания, практически незаметны. На кривой реальной части восприимчивости заметен небольшой излом в районе температуры Нееля, тогда как на мнимой части заметны две аномалии как вблизи как точки Кюри, так и точки Нееля.

Температурные зависимости теплоемкости тербия в магнитном поле, приложенном вдоль оси легкого намагничивания *b* в температурном интервале от 1,5 до 350 K, показаны на рисунке 40.



**Рисунок 40.** Температурные зависимости теплоемкости Tb, измеренные в температурном диапазоне 1,5-350 К в интервале магнитных полей от 0 до 75 кЭ, направленном вдоль оси b. На вкладке представлены температурные зависимости теплоемкости в полях от 0 до 5 кЭ в температурном диапазоне 200-250 К.

Два пика, соответствующие температурам Кюри и Нееля, наблюдаются при температурах ~222 и 229 К. Положения пиков находятся в хорошем согласии с литературными данными [68]. В относительно слабых магнитных полях (менее 5 кЭ) кривые имеют два максимума (см. вкладку рисунка 40). В поле 5 кЭ максимум при 222 К исчезает, что свидетельствует о том, что переход АФМ-ФМ или АФМ-веер подавляется в магнитном поле 5 кЭ. Для этого пика наблюдается температурный гистерезис, что подтверждает первый род этого перехода. Также следует отметить, что пик в точке Кюри меньше по величине в сравнении с пиком в точке Нееля. Это означает, что энергия перехода ФМ-АФМ намного меньше энергии перехода АФМ-ПМ. В сильных магнитных полях  $\lambda$ -аномалия при 229 К становится широким максимумом, который соответствует области фазовой трансформации АФМ-ПМ. С увеличением магнитного поля этот широкий пик (единственный) медленно смещается в сторону более высоких температур в согласии с данными намагниченности M(T).

Теплоемкость вдоль оси *а* имеет практически тот же характер, что и вдоль оси *b*. (Рисунок 41), что свидетельствует о том, что магнитная анизотропия в базисной плоскости тербия пренебрежимо мала. Значения теплоемкости вдоль оси легкого намагничивания несколько выше, чем вдоль оси *a*.



**Рисунок 41.** Температурные зависимости теплоемкости Tb, измеренные в температурном диапазоне 200-250 К в нулевом поле и в поле 1 кЭ, направленном вдоль осей а и b.

Магнитокалорические свойства тербия были изучены в работе [66] и в настоящей работе непосредственно не измерялись. По данным работы [66] можно заметить, что величина МКЭ и изменения магнитной части энтропии являются максимальными среди остальных тяжелых РЗМ: Dy, Ho, Er и Tm (рисунки 8, 13 [66]), при этом составляющие относительно большой величины МКЭ были рассчитаны только на примере соединений Tb-Y [136]. Важно также отметить, что физические механизмы, ответственные за переход ФМ-ГАФМ в монокристаллическом тербии были детально изучены в работе [137], однако и в ней не были рассмотрены основные причины, приводящие к относительно большим значениям магнитной части энтропии в тербии. Для анализа магнитотепловых свойств монокристалла тербия в настоящей работе изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}(T) = S(H,T) - S(0,T)$  было вычислено с использованием данных теплоемкости:

$$\Delta S_{magn}(T, H_i) = \int_0^T \frac{C_P(T, H_i)}{T} dT, \qquad (40)$$

где  $C_p(T,H_i)$  - теплоемкость, измеренная при фиксированном значении магнитного поля  $H_i$ . Результаты вычислений представлены на рисунке 42.



**Рисунок 42.** Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии Tb в интервале температур от 50 до 350 К при изменении поля 20, 50 и 75 кЭ, полученные из экспериментальных данных теплоемкости.

В случае относительно слабых полей (1-7,5 кЭ) величина  $\Delta S_{mag}(T)$  была вычислена из изотермических значений намагниченности M(H) при фиксированной температуре:

$$\Delta S_{magn}(T) = \int_{0}^{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H} dH$$
. Результаты вычислений представлены на рисунке 43.



**Рисунок 43.** Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии Tb в интервале температур от 200 до 240 К при изменении поля 1, 2, 5, и 7,5 кЭ, полученные из экспериментальных данных намагниченности.

Следует отметить, что значения изменения магнитной части энтропии, вычисленные из данных намагниченности, более достоверны в случае относительно слабых магнитных полей (до 10 кЭ), тогда как в случае сильных полей (до 100 кЭ) приемлемо использовать данные теплоемкости (не происходит значительного искусственного завышения величины  $\Delta S_{magn}(T)$  из-за особенностей математической процедуры численного вычисления). Поэтому в настоящей работе представлены низкополевые данные, вычисленные из намагниченности, и высокополевые данные, вычисленные из теплоемкости.

Для объяснения относительно высоких значений  $\Delta S_{magn}(T)$  в тербии во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси легкого намагничивания *b* целесообразно рассмотреть основные вклады в полное изменение магнитной части энтропии:

$$\Delta S_{magn} = \Delta S_{par} + \Delta S_{ME} + \Delta S_A + \Delta S_{shift} + \Delta S_{irr}, \qquad (41)$$

где  $\Delta S_{par}$  - вклад парапроцесса, вызванный, вызванный упорядочением атомных спинов в относительно высоких магнитных полях (>5 кЭ);  $\Delta S_{shift}$  - изменение магнитной части энтропии, вызванное смещением доменных стенок;  $\Delta S_{irr}$  - изменение вследствие необратимых процессов;  $\Delta S_{ME}$  - вклад магнитоупругой энергии и  $\Delta S_A$  - изменение магнитной части энтропии, связанное с энергией анизотропии. Можно объединить вклады  $\Delta S_A$  и  $\Delta S_{ME}$  в один вклад  $\Delta S_M(T)$ , вызванный скрытой теплотой в процессе комплексного магнито-структурного фазового перехода:

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{ME}(T) + \Delta S_A(T).$$
(42)

Вес каждого вклада в изменении магнитной части энтропии  $\Delta S_{magn}(T)$  зависит от температуры, величины и направления магнитного поля. Как правило, вкладами -  $\Delta S_{shift}(T)$  и - $\Delta S_{irr}(T)$  можно пренебречь в сравнении с остальными основными вкладами: -  $\Delta S_{par}(T)$  и - $\Delta S_M(T)$  [33].

Вклад от парапроцесса  $\Delta S_{par}(T)$  можно оценить по формуле:

$$\Delta S_{par}(H_0,T) = \int_{H_{crit}+\Delta H}^{H_0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH , \qquad (43)$$

где  $H_{crit}$  - критическое поле, соответствующее переходу АФМ-ФМ, и  $\Delta H$  - половина ширины максимума на вычисленной по экспериментальным данным кривой  $\frac{\partial M}{\partial T}(H)$ 

Следует отметить, что интегрирование в выражении (43) начинается с  $H_{crit}+\Delta H$ , а не с  $H_{crit}$ . Это связано с тем фактом, что скачок намагниченности на полевых и температурных зависимостях, который соответствует переходу АФМ-ФМ, не является «идеальным» скачком, а имеет фиксированную ширину. Это, в свою очередь, приводит к фиксированной ширине максимума на вычисленной кривой  $\frac{\partial M}{\partial T}(H)$ . Таким образом, область максимума рассматривалась как область существования АФМ и ФМ фаз, в которой еще происходит фазовая трансформация первого рода. Поэтому, чтобы исключить вклад перехода АФМ-ФМ, следует начинать интегрирование за пределами этой области сосуществования двух фаз. Полученная таким образом оценка вклада парапроцесса  $\Delta S_{par}(T)$  в изменение магнитной части энтропии при 228 К в поле 10 кЭ составляет ~5 Дж/(кг К).

Вклад  $\Delta S_M(T)$ , вызванный переходом АФМ-ФМ может быть оценен из экспериментальной фазовой диаграммы (рис. 44), с использованием магнитного аналога уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\Delta S_M = \Delta M \, \frac{dH_{crit}}{dT},\tag{44}$$

где  $\Delta M$  - величина скачка намагниченности во время фазового перехода первого рода, и  $H_{crit}(T)$  - температурная зависимость критического поля, взятая из магнитной фазовой диаграммы. Соответствующее значение  $\Delta S_M(T)$  в случае тербия достигает 0,5 Дж/(кг K). Таким образом, можно сделать вывод о том, что хотя переход ГАФМ-ФМ в монокристаллическом тербии происходит благодаря возрастанию магнитоупругой энергии обменного взаимодействия при охлаждения ниже температуры Нееля [137], основной вклад в величину изменения магнитной части энтропии обусловлен парапроцессом.

Полученные данные, в целом, совпадают с результатами предыдущих исследований [22,23,67,76] и позволяют построить магнитную фазовую диаграмму тербия вдоль оси легкого намагничивания *b* (Рисунок 44a,b).



**Рисунок 44.** (*a,b*) (*a*) Магнитная фазовая диаграмма монокристалла Тb в интервале температур от 218 до 234 K в полях 0-6 кЭ. (b) Фазовая диаграмма в низкополевой области до 130 Э.

АФМ фаза типа геликоид существует в диапазоне ~ 222 – 228 К в магнитном поле менее 155 Э. Значения величины критического поля, составляющие 300-800 Э, опубликованные ранее, могут быть, вероятно, связаны с наличием примесей в образцах, которые играют роль центров захвата и, таким образом, препятствуют разрушению слабо связанной АФМ фазы. Зависимость критического поля от температуры  $H_{crit}(T)$  имеет

симметричный вид с очевидным максимумом при 226 К. Критическое поле равно нулю как в точке Кюри, так и в точке Нееля, в которых АФМ упорядочение полностью подавляется. В температурном интервале между точкой Кюри и температурой, в которой

наблюдается максимум, производная  $\frac{dH_{crit}}{dT} > 0$ , и эта часть кривой представляет собой фазовую границу перехода первого рода ФМ-АФМ. С другой стороны, в области, где  $\frac{dH_{crit}}{dT} < 0$ , кривая  $H_{crit}(T)$  является фазовой границей перехода второго рода АФМ-ПМ. Поэтому граница перехода первого рода должна трансформироваться в фазовую границу второго рода в некоторой критической точке. В тербии эта критическая точка

расположена при температуре 226 К и поле 155 Э. Характерной особенностью этой точки

является то, что в ней  $\frac{dH_{crit}}{dT} = 0$ . Важно обратить внимание на изменение характера магнитного фазового перехода выше и ниже критической точки 226 К (см. изотермические измерения намагниченности на рисунках 31-32). Если ниже 226 К скачкообразные изменения намагниченности явно различимы, то при температурах выше 226 К скачки на кривых M(H) точно не определяются, они уширяются и сглаживаются, и необходимо использовать производные функции для определения точного расположения точек фазовых переходов. Отсутствие скачкообразных изменений параметра порядка (в нашем случае, намагниченности) – характерный признак фазового перехода второго рода. Таким образом, согласно теории фазовых переходов Ландау [45] точка, в которой фазовая граница первого рода трансформируется в фазовую границу второго рода, является трикритической точкой. Положение трикритической точки на магнитной фазовой диаграмме тербия показывает, что переход ФМ-АФМ - первого рода, переход АФМ-ПМ - второго рода. Переход между геликоидальным упорядочением и структурой веерного типа ниже трикритической точки является переходом первого рода, тогда как при температуре выше 226 К он становится фазовым переходом второго рода. Важно отметить, что в работе [137], в ходе исследования магнитных свойств монокристалла тербия, уже была найдена трикритическая точка при температуре 228,5 К (значение температуры Нееля составило 230 К). При этом авторы непосредственно увязывают существование этой точки с возникновением веерного магнитного упорядочения, которое возникает в диапазоне температур от трикритической точки до точки Нееля. Однако данная фаза не включена в построенную фазовую диаграмму (рисунок 3 [137]), поэтому

не представляется возможным проверить достоверность определения положения трикритической точки и, в целом, факт ее существования.

С увеличением магнитного поля в том же температурном интервале в полях до 5 кЭ наблюдается широкая область существования промежуточной фазы. Согласно теоретическим исследованиям [61] и экспериментам по измерению упругих констант [63], в настоящей работе сделано предположение о том, что обнаружена веерная структура. Магнитные и магнитотепловые свойства, измеренные в настоящей работе, содержат характерные черты, которые могли бы быть непосредственно связаны с существованием фазы веерного типа. Положение фазовых границ, определенных по аномалиям измеренных свойств, позволяет определить примерные границы существования этой фазы. Веерная фаза существует между ФМ и ПМ областями упорядочения, то есть в температурном диапазоне 222 – 227 К и максимальным значением поля 5 кЭ. В низкополевой области (как описано выше) она замещается геликоидальным АФМ упорядочением. Веерная фаза исчезает при ~ 227,3 К в поле ~5 кЭ. Характерной особенностью фазовой диаграммы, представленной в настоящей работе, является достаточно широкая область существования веерной фазы. В предыдущих исследованиях удалось обнаружить только одну фазовую диаграмму, содержащую фазу типа веер [67], другие авторы даже не включали эту фазу в диаграмму, так как ее существование, вероятно, было доказано только одной из экспериментальных методик. Однако, окончательное решение вопроса о существовании структуры типа веер в тербии по-прежнему остается открытым, так как теоретические вычисления из первых принципов не позволяют проводить расчеты скошенных (подобных вееру) структур в тяжелых РЗМ. Они только показывают, что если моделировать коллинеарную АФМ структуру в указанном диапазоне температур и магнитных полей, можно сделать вывод о том, что ее существование наиболее вероятно вдоль оси трудного намагничивания с, чем в базисной плоскости (из-за того, что энергия в первом случае минимальна). В ходе анализа литературных данных не удалось обнаружить доказательств существования каких-либо коллинеарных АФМ структур в тербии. Таким образом, для более точного определения типа магнитного упорядочения в указанном диапазоне необходимы детальные исследования упругого рассеяния тепловых нейтронов на монокристаллическом тербии.

В полях, превышающих 5 кЭ, достаточно трудно определить положение фазовых границ как по данным намагниченности, так и по данным теплоемкости, так как зависимости имеют достаточно широкий максимум. Так как в случае слабых полей в работе использовались положения максимумов для определения точек фазовых переходов, в данном случае используются точки, полученные по данным производной

функции dM/dT (см., например, вкладку рис. 8), которые накладываются на фазовые границы, определенные из температурных зависимостей теплоемкости, которые, в свою очередь, определяются как местоположение широкой области слабой аномалии, которая является подавленным максимумом, соответствующим единственному происходящему в поле, превышающем 5 кЭ, фазовому переходу ФМ-ПМ. Кроме того, для проверки правильности определения положений фазовых границ использовались данные производной функции dC/dT (inflection point). Таким образом, можно сделать вывод о том, что в полях выше 5 кЭ существуют только две магнитные фазы. Однако в силу недостаточной строгости процедуры определения фазовой границы между ФМ и ПМ фазами, на фазовых трансформаций в различных магнитных полях. После того, как веерная фаза полностью подавляется, граница между ФМ и ПМ фазами начинает медленно смещаться в сторону более высоких температур – до значения 228 К в поле 75 кЭ – с увеличением магнитного поля, что является типичным поведением для температуры Кюри.

### ГЛАВА 5. Магнитные и магнитотепловые свойства гольмия

## 5.1 Магнитная фазовая диаграмма

Изотермы намагниченности монокристалла гольмия, измеренные в диапазоне температур от 5 до 20 К, показаны рисунке 45а в интервале магнитных полей от 0 до 6 кЭ (все измерения *M*(*H*) проводились до значения поля 70 кЭ – максимальное поле в СКВИД-магнитометре).



Ho, H || b

**Рисунок 45.** (a,b) (a) Изотермические полевые зависимости намагниченности Но, измеренные между 5 и 20 К в магнитном поле от 0 до 6 кЭ. (b) Изотермические полевые зависимости намагниченности Но, измеренные между 21 и 31 К в магнитном поле от 0 до 15 кЭ.

Результаты измерений хорошо согласуются с ранее опубликованными [79,81]. Метамагнитные особенности «ступеньки» на кривых намагниченности, соответствующие фазовой трансформации первого рода ΦΜ-ΑΦΜ, начинают наблюдаться при температуре выше 12 К. Намагниченность начинает насыщаться в относительно слабых полях (~ 6 кЭ при 20 K) и практически полностью насыщается в поле 25 кЭ. Значение намагниченности насыщения ~ 330 emu/г, которое соответствует значению эффективного магнитного момента на атом ~ 9,75  $\mu_B$ , и находится в хорошем согласии с теоретическим значением, равным 10,0 µ<sub>B</sub>. На рисунке 45b представлены изотермические зависимости намагниченности в магнитном поле до 15 кЭ в диапазоне температур от 21 до 31 К. На кривых также наблюдаются метамагнитные особенности, связанные с ферромагнитным переходом первого рода. Значение критического магнитного поля, при котором данный переход начинает происходить, продолжает увеличиваться с ~2,5 до ~7,5 кЭ с ростом температуры. Слабая аномалия наблюдается,

начиная с температуры 25 К (отмечена стрелкой на рисунках 45b, 46a), которая, вероятно, является признаком перехода к структуре типа спин-слип, обнаруженной ранее [91] между 25 и 40 К. Кривые намагниченности при более высоких температурах (32 – 100 К) представлены на рисунке 46a,b,c.



**Рисунок 46 (а,b,c).** (а) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 32 и 40 K в магнитном поле от 0 до 15 кЭ. (b) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 45 и 65 K в магнитном поле от 0 до 25 кЭ. (c) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 70 и 100 K в магнитном поле от 0 до 40 кЭ.

Значение критического поля перехода ФМ-АФМ продолжает увеличиваться с ~7,5 до ~15 кЭ при увеличении температуры. Слабая аномалия, обнаруженная при 25 К, продолжает наблюдаться до температуры 40 К (отмечена стрелкой на рисунке 46а), но исчезает при 45 К, что совпадает с моментом разрушения структуры типа спин-слип. Таким образом, в диапазоне температур от 45 до 65 К на кривых намагниченности наблюдается только одна аномалия типа «ступеньки», являющая признаком фазового

перехода АФМ-ФМ (рисунок 46b). Очередная новая аномалия в виде небольшого изменения наклона кривых намагниченности появляется при 70 К и явно сохраняется на всех кривых M(H) до температуры 100 К (рисунок 46с). Критическое поле, соответствующее увеличивается данной аномалии, ростом температуры с от ~16 до ~27 кЭ. Данная аномалия, вероятно, связана, с областью фазовой трансформации типа спин-слип, ранее обнаруженной [91] при температуре 95 К в нулевом поле. Важно заметить, что существование этого перехода в таком широком температурном интервале ранее не наблюдалось.

Кривые намагниченности *М*(*H*), измеренные в интервале 100 – 150 K, представлены на рисунке 47а,b.



Ho, H || b

**Рисунок 47 (a,b).** (a) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 105 и 125 К в магнитном поле от 0 до 50 кЭ. (b) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 127 и 150 К в магнитном поле от 0 до 70 кЭ.

Значение критического магнитного поля перехода АФМ-ФМ остается практически постоянным, и составляет  $H_{cr} \sim 27$  кЭ. Метамагнитная особенность относительно резкого увеличения намагниченности («ступенька») еще наблюдается при 120 К, но уже при 125 К скачок намагниченности становится практически неразличимым, и аномалия сводится к изменению наклона кривой M(H). Аномалия, связанная с переходом в области трансформации типа спин-слип, исчезает при 105 К. При температуре 127 К и выше поведение кривых намагниченности становится практически линейным с увеличением поля, так как Но становится парамагнетиком.

Кривые намагничивания, измеренные также в базисной плоскости вдоль оси *а*, представлены на рисунке 48.



**Рисунок 48.** Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 5 и 130 К в магнитном поле от 0 до 70 кЭ вдоль оси а.

Можно заметить, что кривые намагниченности ведут себя практически аналогично кривым, измеренным вдоль легкого направления – оси *b*. Поля достижения насыщения на при соответствующих температурах отличаются незначительную величину (см. рисунки 45-47) В целом полученные результаты хорошо согласуются с предположениями о характере магнитных фазовых переходов в базисной плоскости, сделанными ранее. В широком диапазоне температур от 20 до 95 К вдоль оси а, вероятно, существует область АФМ упорядочения, о чем свидетельствует небольшой излом на кривой при 20 К (начало образования антиферромагнитной фазы после прохождения точки Кюри), и резкие скачки намагниченности («ступеньки») на кривых 40 и 95 К, которые, очевидно, являются признаками фазового перехода первого рода. Область существования АФМ фазы находится в интервале полей от 2 до ~ 25 кЭ, что хорошо согласуется с магнитными измерениями вдоль оси b. Кривые, измеренные при 127 и 130 К, являются линейными во всем диапазоне магнитных полей до 70 кЭ, что свидетельствует о том, что и вдоль оси а гольмий посоле прохождения точки Нееля становится парамагнетиком. Единственное отличие заключается в том, что на кривых при 40 и 95 К отсутствуют аномалии, связанные с образованием области спиновой трансформации. По всей видимости, в этом проявляется анизотропия, из-за которой фазы типа спин-слип не образуются вдоль оси а, и картина фазовых переходов существенно упрощается.

Кривые намагничивания, измеренные вдоль трудного направления, представлены на рисунке 49.



**Рисунок 49.** Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb, измеренные между 5 и 130 К в магнитном поле от 0 до 70 кЭ вдоль оси трудного намагничивания с.

Вдоль оси трудного намагничивания картина фазовых переходов несколько иная. Момент образования АФМ фазы смещен в область между 20 и 40 К. Кроме того, резкое изменение намагниченности («ступенька») при температурах 40 и 95 К более не наблюдается; поведение кривых сводится к небольшому изменению наклона, что свидетельствует о том, что вдоль трудного направления АФМ фаза существует в более узком интервале полей и температур по сравнению со случаем базисной плоскости верхняя граница существования АФМ фазы ограничена температурой ~ 100 К. Соответственно, каких-либо аномалий, связанных с возникновением структур типа спинслип также не наблюдается. Особое внимание следует уделить кривой намагниченности, измеренной при 5 К. Ее аномальное поведение (значение намагниченности меньше намагниченности при температуре 20 К практически на всем протяжении кривой), вероятно, связано с тем фактом, что при небольшом увеличении поля (выше 2 кЭ) ФМ фаза типа конус, которая существует в низкотемпературной области (< 10 К), ось которого как раз направлена вдоль оси трудного намагничивания, подавляется, и в гольмии устанавливается ферромагнитное упорядочение вдоль легкой оси, что и приводит к уменьшению значения намагниченности при 5 К вдоль оси трудного намагничивания. Аномалия поведения данной кривой в высокополевой области, вероятно, объясняется, аналогично случаю тербия [135] (кривая намагниченности при 5 К) относительно высокое содержание кислорода приводит к образованию оксида гольмия, который испытывает фазовый переход при большом значении поля. Как будет показано
ниже на примере теплоемкости, такое поведение может быть также связано с большими значениями ядерной теплоемкости гольмия в области низких температур. При температуре 130 К и выше гольмий является парамагнетиком.

Температурные зависимости намагниченности подтверждают предположения относительно магнитных фазовых переходов, сделанные на основании измерений *M*(*H*).



**Рисунок 50** (*a,b,c*). (*a*) Изополевые температурные зависимости намагниченности Ho, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурном диапазоне 1,5-180 К в магнитном поле 100 Э, направленном вдоль оси b. (b) Изополевые температурные зависимости намагниченности Ho, измеренные в режиме ZFC в температурном диапазоне 1,5-180 К в магнитном поле 500 Э. (c) Изополевые температурные зависимости намагниченности Ho, измеренные в режиме ZFC в температурные зависимости намагниченности ноле 500 Э. (c) Изополевые температурные зависимости намагниченности Ho, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурные зависимости намагниченности но, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурные зависимости намагниченности но, измеренные в режимах ZFC и FC, в температурном диапазоне 1,5-180 К в магнитном поле 1 кЭ.

На рисунке 50а показана температурная зависимость намагниченности M(T), измеренная вдоль оси b в поле 100 Э. Небольшая аномалия, которая наблюдается при ~ 8 K, вероятно, связана с возникновением ФМ фазы типа конус в низкотемпературной области или с переходом от структуры типа конуса в состояние с обычным ФМ упорядочением. Острый пик наблюдается при ~ 20,7 К, который соответствует температуре Кюри фазового перехода первого рода ФМ-АФМ. Небольшой излом при 130 К соответствует температуре Нееля и фазовому переходу второго рода АФМ-ПМ. Зависимости M(T), измеренные в процессе нагревания после охлаждения в нулевом поле (ZFC), отличаются от кривых, измеренных в процессе охлаждения в ненулевом поле (FC). Значение намагниченности выше для измерений в режиме FC при температуре ниже магнитного упорядочения. Также наблюдается небольшой температурный гистерезис (пики ZFC и FC не совпадают), что подтверждает предположение о том, что переход  $\Phi$ M-АФМ, наблюдаемый при ~ 20 К, является фазовым переходом второго рода. Температурный гистерезис для перехода второго рода АФМ-ПМ при 130 К не наблюдается. Сходные черты проявляются на кривой намагниченности, измеренной в режиме ZFC во внешнем поле 500 Э, представленной на рисунке 5b. При ~8 К наблюдается пик, соответствующий переходу из ФМ упорядочения типа конус в низкополевой и низкотемпературной области. Следует заметить, что рассуждения о существовании каких-либо аномалий в ФМ состоянии (практически весь температурный диапазон до 20 К в гольмии) только лишь на основании измерений в режиме ZFC в низкополевой области могут быть беспочвенными, так как многие «аномалии» могут быть признаками гистерезисных явлений и «замораживания» спиновой структуры, поэтому в настоящей работе для сравнения приводятся данные, измеренные в FC режиме. Так как на экспериментальных кривых, измеренных в двух режимах, наблюдается одинаковое количество аномалий, причем в приблизительно тех же самых местах, можно заключить, что данные в режиме ZFC являются достаточно надежным средством определения положения фазовых переходов, и в дальнейшем в работе используются только данные, полученные в режиме ZFC. Зависимости намагниченности в поле 1 кЭ представлены на рисунке 50с. Поведение намагниченности практически полностью повторяет вид экспериментальной кривой при 500 Э. Однако, острота пика при ~ 20,7 К и пика при 7,7 К отличается от случая 500 Э. С увеличением магнитного поля область фазового перехода расширяется, и пики, таким образом, «размазываются» по температуре.

На рисунке 51 представлены зависимости M(T) в сильных магнитных полях до 50 кЭ, в которых переход из структуры типа конуса, очевидно, полностью подавлен.

110



**Рисунок 51.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Но, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 1,5-200 К в магнитном поле 3, 5, 7, 10, 20 и 50 кЭ, направленном вдоль оси b.

Таким образом, можно заключить, что ФМ упорядочение типа конус существует в диапазоне магнитных полей от 0,5 до 2 кЭ, что находится в хорошем согласии с ранее опубликованными результатами [84]. Как видно на рисунке 51 намагниченность практически полностью насыщается в поле 10 кЭ, достигая значения ~ 330 emu/г, что находится в хорошем согласии с данными измерений *М*(*H*) (рисунок 45) и предыдущими измерениями [79] Все аномалии, наблюдавшиеся в слабых полях (<10 кЭ) при температуре ниже 40 К, отсутствуют в высоких магнитных полях. Важно также отметить, что температурный гистерезис в полях выше 3 кЭ для режимов ZFC и FC не наблюдается по сравнению со случаем слабых полей (рисунки 50a,b). Все кривые *M* vs *T* показывают резкий спад намагниченности, который соответствует фазовой трансформации ГАФМ в структуру типа спин-слип или в веерную структуру в зависимости от величины магнитного поля и температуры, при которых этот спад наблюдается. Небольшой излом при ~ 40 К в поле 10 кЭ (отмечен стрелкой) представляет переход к структуре типа спинслип, и также небольшой излом при ~ 80 К в поле 20 кЭ (также отмечен стрелкой), по-видимому, представляет переход к структуре типа веер или структуре типа веер со структурой геликоида (helifan). Аномалия при ~128 К наблюдается во всех магнитных полях <30 кЭ, и показывает существование перехода АФМ-ПМ при температуре Нееля.

111

Температурный гистерезис этого перехода не наблюдается ни при каком значении магнитного поля, что подтверждает характер второго рода этого перехода.

Температурные зависимости намагниченности, измеренные вдоль оси *а*, представлены на рисунке 52.



**Рисунок 52.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Но, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 1,5-150 К в магнитном поле 5, 10, и 15 кЭ, направленном вдоль оси а.

Поведение кривых практически совпадает с поведением зависимостей, измеренных вдоль легкого направления. В отличие от изотермических измерений в данном случае в полях 10 и 15 кЭ наблюдаются аномалии, связанные с образованием областей спиновой трансформации (отмечены на рисунке 52). На всех кривых наблюдается излом вблизи температуры Нееля.

Температурные зависимости намагниченности, измеренные вдоль трудного направления, представлены на рисунке 53.



**Рисунок 53.** Изополевые температурные зависимости намагниченности Но, измеренные в режиме ZFC, в температурном диапазоне 1,5-150 К в магнитном поле 5, 10, и 15 кЭ, направленном вдоль оси с. На вкладке представлены температурные зависимости производных намагниченности в указанных полях в том же температурном диапазоне.

Кривые несколько отличаются от случая базисной плоскости. Значение намагниченности насыщения не достигнуто даже в поле 15 кЭ. На всех кривых по-прежнему присутствует излом, обозначающий положение точки Нееля при температуре ~ 133 К. На самих кривых он почти неразличим, однако аномалия производной явно свидетельствует о наличии фазового перехода в этой точке также и вдоль трудного направления. В поле 1 кЭ ФМ упорядочение подавляется при температуре около 20 К, и гольмий становится парамагнетиком, о чем свидетельствует практически нулевое значение остаточной намагниченности после температуры перехода. Это также находится в хорошем согласии с поведением кривой М(Н), измеренной при 20 К, на которой отсутствует особенность, связанная с переходом в АФМ фазу – кривая ведет себя как кривая намагничивания типичного ферромагнетика. В полях 10 и 15 кЭ наличие «хвостов» намагниченности свидетельствует о том, что в этом диапазоне полей и температур в гольмии вдоль трудного направления наблюдается одновременное существование ФМ и ПМ фаз. Кроме того, как видно на рисунке 53, в этой же области существует искаженное и частично подавленное АФМ упорядочение, что и приводит

к «неопределенному» виду температурных зависимостей намагниченности. «Неопределенность» температурных зависимостей намагниченности означает то, что хотя на кривых определенно присутствует заметное изменение хода кривой, что хорошо видно по минимумам производных намагниченности, эти точки, вероятно, не могут быть однозначно связаны с положением конкретных фазовых переходов в силу того, что несколько фаз сосуществует в гольмии вдоль трудного направления в этом диапазоне.

Температурная зависимость *ас*-магнитной восприимчивости (реальной и мнимой части), измеренная вдоль оси легкого намагничивания *b*, показана на рисунке 54.



**Рисунок 54 (a,b).** (a) Реальная компонента магнитной восприимчивости Но, измеренная в режиме ZFC, в температурном диапазоне 4,2-40 К в переменном магнитном поле 2,5 Э вдоль оси b. (b) Мнимая компонента магнитной восприимчивости.

Наблюдаемые аномалии совпадают с теми, которые наблюдались в других магнитных измерениях, за исключением двух новых аномалий на мнимой части магнитной восприимчивости при 10,7 К и 18,7 К (рисунок 54b). Эти аномалии, вероятно, связаны с возникновением и подавлением ФМ структуры типа конус в гольмии, так как только эта структура, по литературным данным, существует в области практически нулевого поля, в котором происходит измерение восприимчивости. Значения температуры Нееля для режимов ZFC и FC отличаются приблизительно на 2 К вблизи 20 К. На обеих кривых наблюдается небольшой излом при 130,1 К, соответствующий температуре Нееля.

Температурная зависимость теплоемкости монокристалла гольмия в нулевом магнитном поле измерялась четыре уменьшения разброса раза с целью экспериментальных данных, а также для достижения минимальной температуры (путем откачивания всей системы до глубокого вакуума), чтобы начать наблюдения непосредственно со структуры типа конус [84]. Полученные результаты представлены на рисунке 55. Повторяемость экспериментальных значений для нескольких измерений с незначительно отличающимися температурами начала измерений удовлетворительная.



**Рисунок 55.** Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 1,4-300 К в нулевом магнитном поле при последовательном снижении массы образца для уменьшения разброса экспериментальных значений. На вкладке представлены температурные зависимости теплоемкости в температурном диапазоне 1,4-30 К.  $t_{\rm hay}$  - стартовая температура каждого измерения.

Три пика, соответствующие температурам Нееля, Кюри и одному спинпереориентационному переходу наблюдались при ~131, 19,5 и 17,2 К, соответственно. Значения температур находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [83]. Также наблюдается совпадение положений температур Кюри и Нееля с данными измерений M(T). Пик при температуре 17,2 К не наблюдается на кривых намагниченности – этот пик, вероятно, соответствует спин-переориентацииному переходу к структуре типа спин-слип, существование которой предсказано в гольмии в этом температурном диапазоне.

Важно отметить, что при температуре меньше 4 К в гольмии наблюдается аномальное поведение теплоемкости: теплоемкость вначале убывает до ~ 5 К. Такое поведение находится в согласии с литературными данными при T < 4 К (см. таблицу III) [138].

115

Данная работа		Данные из работы [138]	
T (K)	С (Дж/моль К)	T (K)	С (Дж/моль К)
1,625	1,56309	1,481	1,5809
2,058	0,97329	2,1117	0,915
3,811	0,40637	3,8353	0,460

Таблица 6. Сравнение данных измерения теплоемкости, полученных в настоящей работе, в низкотемпературной области и данных из работы [138].

Такие же аномалии теплоемкости наблюдались и в металлическом гадолинии [139,140], которые были объяснены в работе [135]. Появление аномалий было связано с присутствием фаз оксида гадолиния, который находился в равновесном состоянии с металлом в области низких температур. Таким образом, было показано, что дополнительные аномалии теплоемкости могут наблюдаться в металлическом Gd, который содержит значительную концентрацию кислорода. Хотя используемые в настоящей работе образцы Но содержат относительно большое количество кислорода в качестве примеси (относительно других примесных элементов), согласно вычислениям энтропии, выполненным в работе [141], оксиды гольмия не оказывают большого влияния на поведение теплоемкости в области низких температур (важно заметить, что образцы, использованные в работах [138,141] были вырезаны из одного куска гольмия). Таким образом, уменьшение теплоемкости от стартовой температуры (~1,5-1,6 K) до ~ 5 K, вероятно, происходит вследствие большого значения ядерной теплоемкости гольмия при температурах ниже 4,2 K [138,141]. Это также может быть причиной отсутствия пика при ~ 8 K, наблюдаемого в магнитных измерениях.

Температурные зависимости теплоемкости в магнитных полях от 0 до 20 кЭ представлены на рисунке 56.



**Рисунок 56.** Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 1,4-200 К в интервале магнитных полей от 0 до 20 кЭ. На вкладке представлено двухступенчатое поведение теплоемкости в температурном диапазоне 110-150 К при значении поля 20 кЭ.

На всех зависимостях в диапазоне от 0 до 15 кЭ наблюдается характерная  $\lambda$ -аномалия в районе температуры Нееля  $T_N = 131$  К. В поле 20 кЭ (вкладка рисунка 56), теплоемкость проявляет двухступенчатое поведение: дополнительная аномалия возле температуры Нееля вблизи 128 К.

Более подробно поведение низкотемпературных пиков в полях 0-20 кЭ представлено на рисунке 57. Пик, наблюдаемый в нулевом поле при температуре 17,2 К, не смещается с увеличением поля от 0 до 10 кЭ [рисунок 57 (a)-(e)], но постепенно подавляется и полностью исчезает в поле  $H \ge 12,5$  кЭ [рисунок 57 (f), (g)].



**Рисунок 57 (a-h).** (a-g) Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 15-38 К в интервале магнитных полей от 0 до 15 кЭ. (h) Температурная зависимость теплоемкости Но, измеренная в температурном диапазоне 20-45 К в поле 20 кЭ.

После подавления этого пика в полях 12,5 и 15 кЭ до температуры 35 К наблюдается по одному пику, который соответствует смещенному пику, наблюдаемому в нулевом поле при 19,5 К, который, очевидно, представляет собой температуру Кюри в ненулевом магнитном поле. Более того, значение температуры Кюри смещается в сторону более высоких температур с увеличением поля, так как внешнее поле стремится способствовать установлению ФМ упорядочения. В поле 20 кЭ опять наблюдаются два пика теплоемкости при 32,5 и 35,9 К [рисунок 57 (h)]. Возникновение второго пика, вероятно, обусловлено появлением второй фазы в этом температурном диапазоне. Первая фаза существует до значения поля 12,5 кЭ и в более высоких полях подавляется. Вторая фаза возникает практически сразу же после подавления первой фазы и существует вплоть до 20 кЭ и до температуры ~ 40 К (соответствующие пики наблюдаются в полях 12,5 и 15 кЭ на рисунке 57). Согласно предыдущим магнитным измерениям ([91]) эти пики могут представлять спин-переориентационные переходы к соизмеримым структурам типа спинслип, которые, кроме того, могут сосуществовать, то есть, пересекаться, в указанном интервале температур. Такое предположение также подтверждается тем фактом, что на зависимостях теплоемкости, измеренных в полях 7,5 и 10 кЭ наблюдаются три пика в диапазоне от 15 до 40 К (которые представляют два спин-переориентационных перехода и температуру Кюри), вместо двух пиков во всех остальных полях ниже 20 кЭ (когда первая фаза типа спин-слип уже подавлена).

Для того, чтобы подтвердить наличие двух пиков теплоемкости в поле 20 кЭ, измерения в этом поле были проведены четыре раза. Данные последовательно собирались после охлаждения образца в нулевом поле.



**Рисунок 58.** Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 1,4-50 К в поле 20 кЭ. Измерения проводились последовательно четыре раза после охлаждения образца в нулевом поле. На вкладке представлено смещение наблюдаемого в нулевом поле при 19,5 К пика с ростом величины поля.

Как показано на рисунке 58, слабый пик при 32,5 К (первый пик) остается на месте после всех четырех измерений. Более сильный пик при 35,9 К (второй пик) постепенно смещается в область более высоких температур по результатам четырех

последовательных измерений. Магнитные измерения свидетельствует о том, что первый пик соответствует фазовому переходу второго рода, а второй пик – фазовому переходу первого рода. Это находится в хорошем согласии с предыдущими исследованиями, [138,141], в которых показано отсутствие предыстории для первого пика (он представляет второй спин-переориентационный переход ко второй структуре типа спин-слип), и зависимость от предыстории для второго пика (который является смещенным пиком при 19,5 К, наблюдаемым в нулевом поле, и, соответственно, представляет температуру Кюри фазового перехода первого рода). Второй пик (пик 19,5 К) продолжает смещаться в сторону более высоких температур и в более высоких магнитных полях (вкладка рисунка 11). В поле выше 50 кЭ, все пики ниже температуры Нееля становятся практически неразличимыми, и поэтому данные в полях выше 50 кЭ не представлены на вкладке.

Зависимости теплоемкости в более высоких полях не содержат такого большого количества различимых пиков в низкотемпературной области, поэтому они представлены на всей области измерения (рисунок 59a,b).



**Рисунок 59 (а,b).** (а) Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 1,4-200 К в магнитном поле 30, 40, 50 и 60 кЭ. (b) Температурные зависимости теплоемкости Но, измеренные в температурном диапазоне 1,4-200 К в магнитном полей 70, 80, 90 и 100 кЭ.

На них заметны «размазанные» аномалии, вероятно, соответствующие переходам в веерную фазу или в промежуточную фазу, условно названную ферро+веер, до значения поля 80 кЭ. Двухступенчатое поведение вблизи температуры Нееля, наблюдаемое при 20 кЭ, связанное с фазовым переходом АФМ-ПМ, также становится более широким при увеличении поля от 30 до 60 кЭ (рисунок 58а), и окончательно исчезает в поле выше 80 кЭ (рисунок 58b), что свидетельствует о том, что в высоких магнитных полях в гольмии наблюдается единственный фазовый переход ФМ-ПМ. Так как в высоких полях до 100 кЭ уже достаточно трудно различить точное расположение этого перехода, граница фазовой трансформации ФМ-ПМ изображена на фазовой диаграмме (рисунок 63а) пунктирной линией. Наблюдается небольшое смещение температуры Нееля в сторону более низких температур, свидетельствующее о том, что внешнее магнитное поле стремится разрушить АФМ упорядочение.

С целью подтверждения предположений о существовании магнитных фаз в гольмии был проведен анализ магнитной структуры поверхности монокристаллов с помощью Холловского магнитометра. Данная методика позволила не только подтвердить факт наличия тех или иных магнитных структур, но и проследить в динамике изменение намагниченности в определенной области кристалла. Результаты визуализации представлены в виде изображений в тексте работы, а также в виде микрофильмов в презентации. Доказательство существования структуры типа конус и ГАФМ в слабых полях проведено на монокристаллическом образце гольмия с осью c, перпендикулярной плоскости образца, при этом поле параллельно плоскости, то есть перпендикулярно датчику Холла. Результаты представлены на рисунке 60 a,b,c. Разрешение изображения ~ 10 мкм.



**Рисунок 60 (а,b,c).** Изображение поверхности монокристалла Но в нулевом поле (a) 6 K, режим ZFC; (b) 20 K; (c) 6 K, режим FC.

Ha рисунке 60а представлено изображение поверхности монокристалла, полученное при температуре 6 К в нулевом поле после того, как образец был охлажден от 130 К в нулевом поле. Черные и желтые точки обозначают области, где моменты, расположенные в конусной структуре указывают вдоль положительного ИЛИ отрицательного направления оси с, соответственно. Характерный размер этих областей ~25 мкм, что составляет около половины характерного размера спирального домена 50 мкм при T = 60K. Затем образец был нагрет до 130 K и вновь охлажден в нулевом поле, но до температуры 20 К (рисунок 60 b). На изображении отсутствуют черные точки, что свидетельствует о том, что при данной температуре магнитный момент вдоль оси трудного намагничивания полностью подавлен. Таким образом, можно предположить, что в нулевом поле при данной температуре в гольмии вдоль трудной оси устанавливается ГАФМ упорядочение, которое заменяет ФМ фазу типа конус, наблюдаемую при более низких температурах. Как следует из магнитных измерений, при увеличении поля АФМ ферромагнитным. Данное упорядочение заменяется предположение частично подтверждается на рисунке 60 с, где представлен вид поверхности образца после того, как при температуре 6 К величина поля возросла до 2 Т, затем измерения проводились в нулевом поле. Магнитная карта поверхности отличается от рисунка 60а и позволяет утверждать, что в результате последовательного увеличения и уменьшения поля материал является простым ферромагнетиком; конусная фаза вдоль трудной оси более не образуется.

Также измерения были проведены на втором монокристалле гольмия, когда магнитное поле было направлено вдоль оси легкого намагничивания *b*. Измерения проводились при температуре 80 К, так как при этой температуре ожидается достаточно большое количество фазовых переходов. Результаты представлены на рисунке 61.



**Рисунок 61.** Изображение поверхности монокристалла Но в интервале полей от 1 до 2,5 Тл при температуре 80 К.

Последовательность изображений получена при температуре 80 К в полях 1; 2,2; 2,4; 2,6 и 2,8 Тл. Можно отметить наличие двух магнитных переходов в диапазоне полей от 2,2 до 2,4 Тл (переход ГАФМ - веер со структурой геликоида (helifan)) и в интервале от 2,6 до 2,8 Тл (переход от структуры типа helifan в промежуточную фазу между веерным и ФМ упорядочением.)

Результаты измерений при дальнейшем увеличении поля представлены на рисунке 62.



**Рисунок 62.** Изображение поверхности монокристалла Но в интервале полей от 2,9 до 4 Тл при температуре 80 К.

Также можно отметить два фазовых перехода, а именно, продолжение фазового перехода в промежуточную фазу до значения поля ~ 3.1 Тл, и затем переход из этой фазы к ФМ упорядочению. В полях выше 4 Тл гольмий становится ферромагнетиком. Все измеренные физические свойства гольмия, включая данные Холловской магнитометрии, показывают наличие множества зависящих от температуры и величины магнитного поля особенностей физических свойств. Все эти особенности объединены на рисунке 63ab, который представляет собой магнитную фазовую *H-T* диаграмму монокристалла гольмия вдоль оси легкого намагничивания.



**Рисунок 63 (а,b).** (а) Магнитная фазовая диаграмма монокристалла Но в интервале температур от 1,5 до 140 К в полях 0-100 кЭ. (b) Фазовая диаграмма в области магнитных полей до 35 кЭ.

В целом, вид диаграммы совпадает с ранее опубликованными [85,87,90]. В частности, гольмий является ферромагнетиком ниже температуры Кюри ( $T_{\rm C} = 20$  K) и антиферромагнитен в диапазоне между температурой Кюри и температурой Нееля ( $T_{\rm N}=131$  K) в диапазоне магнитных полей от 0 до ~ 30 кЭ. Аномалии, связанные с наличием ФМ упорядочения типа конус с осью конуса, направленной вдоль оси трудного намагничивания *c*, в низких магнитных полях (до 2 кЭ) и при низких температурах (< 20 K) более подробно показаны на рисунке 63b. Также были обнаружены аномалии, представляющие переходы в промежуточные фазы типа веер со структурой геликоида и «простой» веер (по мере увеличения магнитного поля) при трансформации AФМ фазы в ферромагнитную в области температур от 45 до 95 К. Тип геликоида, разумеется, не может быть определен посредством косвенных измерений, проведенных в настоящей работе. По теоретическим оценкам наиболее вероятным в гольмии признается существование геликоида типа 3/2, примерный вид которого изображен на рисунке 1 [17] Тем не менее, для точного определения типа геликоида требуются нейтронографические исследования.

Кроме того, в работе была обнаружена промежуточная область сосуществования двух фаз между веерной и ФМ фазами, которая была названа «ферро+веер». По сравнению с пятью промежуточными фазами, наблюдавшимися в работе [88] на основании измерений магнитосопротивления, в настоящей работе наблюдается только одна фаза, причем можно предположить, что, несмотря на высокую чистоту кристаллов, используемых в настоящей работе, примесные эффекты все еще играют существенную роль в тех областях фазовой диаграммы, которые являются наиболее чувствительными к действию магнитного поля (промежуточные метастабильные фазы). Эти примеси могут оказаться причиной смешанных фазовых состояний, например «ферро+веер», которые сочетают в себе особенности как веерной, так и ФМ структуры.

Обширная область на фазовой диаграмме между ~ 95 К и температурой Нееля в диапазоне полей от 30 до 80 кЭ связана с наличием соизмеримой структуры типа спинслип, признак которой наблюдался в магнитных измерениях при 98 К в работе [91]. Однако точные границы существования указанной структуры до сих пор определены не были. При температурах выше 131,7 К гольмий является парамагнетиком.

На рисунке 63b представлена часть фазовой диаграммы гольмия в узком интервале полей (до 30 кЭ). Две области существования спин-слип структур наблюдаются между 20 и 35 К (I) и между 35 и 42 К (II). Существование подобных структур ранее уже предсказывалось [142,143], однако до сих не было экспериментального подтверждения существования этих структур с использованием комплекса различных экспериментальных

методик (полевые и температурные зависимости намагниченности, теплоемкость); в предыдущих работах, как правило, использовалась какая-то одна методика. Более того, в настоящей работе установлены точные границы существования этих фаз. За пределами температурного диапазона 19-128 К и интервала полей от 10 до 80 кЭ гольмий является типичным ферромагнетиком.

# 5.2 Экспериментальные доказательства смешивания спиновых состояний в монокристаллах и тонких пленках гольмия

Детальное описание фазовой диаграммы гольмия представлено в предыдущем разделе. Ниже 19 К (точка Кюри) в монокристалле гольмия наблюдается переход в слабо связанное ФМ упорядочение типа конуса, в котором ось конуса в отсутствие магнитного поля направлена вдоль оси трудного намагничивания *с* (вкладка на рисунке 64(b)).

На рисунке 64 представлены изображения поверхности монокристалла и тонкой пленки Но, ориентированных вдоль оси трудного намагничивания *с*, полученные с помощью Холловского магнитометра в отсутствие магнитного поля. Кроме того, в правой части представлено детальное изображение конусной структуры, построенное на основе Брэгговской дифракции на спиральных структурах монокристалла гольмия (рис. 1 [144])



Рисунок 64. Холловские изображения а)объемного монокристалла и b)тонкой пленки Но 6K. в нулевом поле при температуре Темные области представляют зоны с "отрицательной" индукцией, яркие области - с "положительной" индукцией. Профиль напряжения Холла вдоль поверхности образцов представлен в верхней части рисунка. Зависимость снималась вдоль белой пунктирной линии. На вкладке части (b) структура наблюдаемая схематически изображена типа конус, гольмии при температуре T < 19K, пунктирная линия обозначает направление оси трудного намагничивания с;сплошные стрелки обозначают направление магнитных моментов.

Минимальный уровень шума датчика Холла 5 мкм составлял ~ 0,3 мкВ при чувствительности 7,7 мВ/Тл. Тогда как кристалл демонстрирует наличие значительного момента вдоль оси *с* (рисунок 64а), сигнал от пленки (величина которого приблизительно в три раза меньше сигнала от кристалла) меньше минимального уровня шума (рисунок 64b). В настоящей работе изображение поверхности тонкой пленки приведено для сравнения. Профиль линии сканирования центральных частей обоих образцов представлен в верхней части рисунка 64.

Эволюция спектров с изменением сопротивления контакта  $R_{CB}$  для монокристалла и тонкой пленки показана на рисунках 65а и 65d, соответственно. Результаты измерений для тонкой пленки Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub> представлены на рисунке 65f. Провалы на спектрах в точке нулевого смещения соответствуют превышению значения критического тока в месте контакта [145].



**Рисунок 65.** Андреевские спектры, полученные при температуре 4,2 К; С<sub>N</sub> нормированная проводимость: (а) Нормированные спектры проводимости как функции сопротивления контакта  $R_{CB}$  монокристалла Но. (b) Ненормированные спектры при высоких значениях  $R_{CB}$ , снятые с использованием Nb контакта (черная линия) и Pt контакта (серая линия). (c) Нормированные спектры с части (b). (d) Нормированные

спектры как функции сопротивления  $R_{CB}$  для тонкой пленки гольмия. (e) Аппроксимированный спектр, снятый на тонкой пленке гольмия с помощью Nb контакта. (f) Нормированные спектры  $C_N$  в зависимости от  $R_{CB}$  для тонкой пленки Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub>. (g) Аппроксимированный спектр, снятый на тонкой пленке с помощью Nb контакта Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub> (f). Направление стрелок в частях (a), (d) и (f) указывает уменьшение сопротивления контакта.

Для того, чтобы правильно аппроксимировать данные, спектры проводимости монокристалла были нормализованы относительно спектров проводимости, полученных с использованием несверхпроводящего Pt контакта (см. рисунок 65b). У монокристалла спектр «фоновой» проводимости был, как правило, V-образным в независимости от использования платинового или ниобиевого контактов, поэтому в силу этой общей черты спектров в настоящей работе удалось нормализовать спектры, полученные с помощью Nb контакта, используя спектры Pt контакта. Нормализованные спектры представлены на рисунке 65с. По сравнению с монокристаллом, «фоновые» спектры, полученные на пленке, не имеют никаких отличительных черт, они плоские, и поэтому могут быть нормализованы непосредственно по величине заранее заданного смещения 30 мВ. (рисунок 65е). Аппроксимированные и нормализованные спектры, полученные с использованием модели Мазина, показаны на рисунках 65с, и 65е для монокристалла и тонкой пленки, соответственно, и на рисунке 65g для тонкой пленки Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub>.

Подобная аппроксимация позволила рассчитать значения спиновой поляризации Р и величину безразмерного параметра поверхности Z, а также соотношение между ними для монокристалла и пленки (рисунок 66ab, соответственно).



**Рисунок 66 (a,b).** Зависимость степени спиновой поляризации P от параметра поверхности Z для монокристалла Ho (a) и тонкой пленки Ho (b). На вкладке части (a) представлены результаты моделирования эффекта увеличения нормированного поля

$$h = \frac{H}{H_{C2}}$$
 (где  $H_{C2}$  - верхнее критическое поле Nb).

Соотношение между Р и Z на поверхности контакта S/F практически всегда одинаково: высокое значение P соответствует малому значению Z, и наоборот. Такой вид зависимости широко обсуждался в литературе [146,147,148,149]. Значение «внутренней» («истинной») поляризации может быть получено путем экстраполяции графика P-Z в область низких Z, но не до нулевого значения [147], так как параметр Z также включает эффект несовпадения Ферми скоростей на поверхности контакта сверхпроводник/ферромагнетик [150]. В этом смысле тренд поведения Р–Z не является необычным. Однако, рассмотрев поведение Р и Z в зависимости от сопротивления контакта  $R_{CB}$  отдельно, можно заметить, что соотношение между Р и Z не так очевидно, как казалось ранее.

На рисунке 67а, в представлено поведение параметров Р и Z для трех отдельных сверхпроводящих контактов монокристалла, а на рисунке 67с, в поведение тех же параметров для двух отдельных контактов в зависимости от величины сопротивления контакта для тонкой пленки.



**Рисунок 67 (a-d):** Зависимость степени спиновой поляризации P (a) и параметра поверхности Z(b) от сопротивления контакта  $R_{CB}$  для спектров, снятых на монокристалле Ho. Зависимость степени спиновой поляризации P (c) и параметра поверхности Z(d) от сопротивления контакта  $R_{CB}$  для спектров, снятых на тонкой пленке Ho (незакрашенные символы), на тонкой пленке Ni<sub>19</sub>Pd<sub>81</sub> (закрашенные символы), и медной фольге (крест).

Поведение спектров меняется похожим и необычным образом с увеличением давления контакта. На обоих типах образцов при очень низких значениях  $R_{CB}$  (увеличенное давление сверхпроводящего контакта), Z аномально и резко возрастает, при этом Р испытывает соответствующее резкое падение. При непосредственном

рассмотрении спектров на рисунке 65, становится ясно, что заострение спектров при уменьшении  $R_{CB}$  свидетельствует о том, что эффективный поверхностный барьер увеличивается. Это особенно четко видно на рисунке 65а, где серия спектров снята на монокристалле. Таким образом, показанные на рисунке 67 изменения параметров Z и P являются реальными, а не артефактами процедуры аппроксимации. Существуют небольшие различия в зависимостях  $P(R_{CB})$  для кристалла и пленки (рисунок 67а,с). У кристалла степень спиновой поляризации P имеет куполообразную немонотонную зависимость от  $R_{CB}$ , и, чтобы подчеркнуть эту зависимость, кривые, соответствующие

трем контактам, построены в зависимости от величины  $\frac{R_{CB}}{R_{CP-peak}}$  (где  $R_{CB-peak}$  - значение сопротивления контакта  $R_{CB}$ , соответствующее максимальному значению поляризации (рисунок 67а). Для пленки такой пик на зависимости Р (рисунок 65с) не наблюдается, вместо этого при высоких значениях  $R_{CB}$ , поляризация практически постоянна и убывает с уменьшением  $R_{CB}$ .

Для того, чтобы доказать необычность такого поведения, аналогичный эксперимент был проведен со сверхпроводящим Nb контактом и медной фольгой. Результаты показаны на рисунке 67d: Z медленно убывает с уменьшением  $R_{CB}$  в результате увеличивающейся проницаемости поверхности раздела контакта и фольги (для меди, P = 0%) [115]. Важно заметить, что различие в поведении Z в случае Ho не может быть объяснено непосредственно увеличением параметра  $\omega$  с уменьшением сопротивления контакта в силу того, что как монокристалл Ho, так и медный образец проявляют тот же самый тренд уменьшения параметра  $\omega$  при уменьшении сопротивления [146].

Кроме того, также важно попытаться устранить любой искусственный тренд в поведении P и Z в случае контакта Nb/Ho из-за влияния паразитных магнитных полей (полей рассеяния) на свойства контакта [149]. Для этого в настоящей работе спектр был взят в верхней точке «купола», и был смоделирован эффект влияния внешнего магнитного поля на поведение этого спектра. Это было сделано с помощью так называемой двухканальной модели, которая моделирует эффект влияния магнитного поля на свойства контакта до значения поля, составляющего около 80% максимального критического поля

 $H_{C2}$  для контакта из Nb (то есть,  $h = \frac{H}{H_{C2}} = 0.8$ ). Результаты этого моделирования

129

до значения h = 0,3 представлены на вкладке рисунка 66а. Можно заметить, что если бы эффект увеличения давления контакта просто сводился бы к восприимчивости внешнего (в нашем случае, паразитного) магнитного поля, то Р увеличивалась бы, а Z уменьшался. Такой результат противоречит реально наблюдаемому поведению указанных параметров, поэтому любое влияние поля рассеяния можно исключить. Очевидное увеличение параметра Z с уменьшением сопротивления контакта – реально существующий аномальный эффект. Можно предположить, что такое поведение свидетельствует о новом типе спинового рассеяния, которое также приводит к уменьшению степени спиновой поляризации Р.

Теоретические расчеты Андреевских спектров, ожидаемых в случае аномального эффекта возникновение куперовской пары в триплетном состоянии [151,152] показывают, смешивание спиновых состояний на поверхности контакта S/F приводит что к увеличению суб-щелевой проводимости, либо путем непосредственного увеличения проводимости, либо посредством формирования связанных Андреевских состояний [151]. Ряд экспериментальных работ демонстрирует возможные проявления данного эффекта близости [153,154], хотя до сих пор не выяснено, как именно данный эффект проявляется на Андреевских спектрах. При этом понятно, что если эффект возникновения триплетного состояния может быть надежно «включен» или «выключен», изменения должны наблюдаться в параметрах, которые используются для аппроксимации спектров проводимости, то есть Р и Z. Хотя явные изменения Р и Z с изменением R<sub>CB</sub> хорошо заметны, в настоящей работе по виду спектров не удалось обнаружить никаких доказательств существования суб-щелевой структуры (рисунок 65). Однако, величина ожидаемой проводимости в результате смешивания спиновых состояний может быть ниже разрешения спектров [155,156]. Изменения, наблюдаемые в поведении Р и Z дают возможность сделать предположение о том, что механизм рассеяния, обнаруженный с помощью Андреевской спектроскопии при низких значениях  $R_{CB}$ , свидетельствует о том, что действительно происходит смешивание спиновых состояний, что является предвозвестником аномального эффекта близости возникновения триплетного состояния (то есть, Р уменьшается при увеличении рассеяния).

Зависимости Р, Z( *R*<sub>CB</sub> ) могут быть качественно поняты с использованием простой схемы, представленной на рисунке 68.



**Рисунок 68.** Схематическое изображение поведения степени спиновой поляризации P и параметра поверхности Z как функций давления контакта на приповерхностный рассеивающий слой. Слой (1) - тонкая поверхностная оксидная пленка, слой (2) - объемный Но.

Поведение параметра Z при высоких значениях  $R_{CB}$  в монокристалле Но предполагает наличие поверхностного слоя, вероятно, оксидного, что наблюдается в ряде других систем [157]. В случае монокристалла, по мере того, как Nb контакт приближается к поверхности Но (рисунок 68а), поверхностный слой рассеивает спины, что приводит к низкому значению P (и высокому значению Z), что соответствует принятым представлениям. По мере того, как контакт все глубже проникает в приповерхностный слой кристалла (рисунок 68b), Андреевская спектроскопия говорит о наличии такого спинового упорядочения в гольмии, которое является признаком «чистой» поверхности (без приповерхностного слоя) и при котором значение спиновой поляризации Р максимально. Наконец, когда контакт полностью проходит через приповерхностный слой (рисунок 68с), смешивание спиновых состояний в гольмии становится доминирующим (Z увеличивается), а Р снова уменьшается. В случае тонкой пленки покрытие из золота препятствует образованию оксидного слоя, и по мере того, как контакт приближается к защищенной поверхности пленки, внутреннее значение спиновой поляризации Р гольмия сохраняется благодаря наличию тонкого металлического защитного слоя, и поэтому значение Р приблизительно постоянно с изменением  $R_{CB}$ . После того, как контакт полностью пробивает защитный слой из золота, внутреннее смешивание спиновых состояний в гольмии приводит к точно такому же высокому значению Z и низкому значению Р, как и в кристалле. Результаты свидетельствуют о том, что

при низких значениях  $R_C$  как в кристалле, так и в тонкой пленке, происходит смешивание спиновых состояний. Важно отметить, что при Андреевском отражении в случае точечного контакта  $R_{CB}$  может уменьшаться либо вследствие более чистой поверхности, либо из-за увеличения физических размеров контакта [148,157]. Это может объяснить, почему наблюдаемые в настоящей работе эффекты, различаются по величине в зависимости от выбранного контакта [например, на рисунке 67а такие данные соответствуют закрашенным квадратам и звездочкам].

На рисунке 67с, d также представлены результаты измерений для тонкой пленки Ni<sub>0,19</sub>Pd<sub>0,89</sub>. Оригинальные и аппроксимированные спектры представлены на рисунках 65f и 65g, соответственно. Интересно отметить, что хотя в предыдущих исследованиях заявлялось о наблюдении аномального триплетного поведения в тонких пленках (<4 нм) Pd<sub>0,88</sub>Ni<sub>0,12</sub> [99], в настоящей работе в данном материале не было обнаружено аномального поведения Z по сравнению с гольмием. Однако такой результат согласуется с тем предположением, что тогда как в гольмии аномальный эффект близости возникает в результате естественной внутренней неоднородности намагниченности спинового состояния материала, в многослойной конструкции неоднородная намагниченность создается искусственно, и вполне возможно, что в отдельной изолированной тонкой пленке Ni<sub>0,19</sub>Pd<sub>0,89</sub> необходимые условия для возникновения аномального эффекта близости нового состояния просто не были созданы

## Основные результаты и выводы

- Проведены комплексные исследования магнитных и магнитотепловых свойств высокочистых монокристаллов гадолиния, тербия и гольмия в области температур 4,2-350 К в постоянных магнитных полях до 10 Тл.
- 2. Показано, что определяемая на основе экспериментальных данных с использованием модифицированного метода Белова-Горяги температура Кюри ферромагнитных материалов зависит от формы образца. Получено выражение для определения «истинной» величины температуры Кюри ферромагнетиков с учетом размагничивающего фактора.
- Проведена теоретическая оценка верхней границы удельной величины магнитокалорического эффекта для объемных ферромагнетиков в области комнатных температур. Продемонстрировано, что максимальная удельная величина МКЭ может достигать 8-18 К/Тл.
- 4. Экспериментально установлено, что в высокочистом образце поликристалла гадолиния максимум теплоемкости смещается в сторону низких температур при увеличении магнитного поля до значения поля ~ 20 кЭ, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Аномальное поведение максимума теплоемкости объясняется сложным характером поведения полевой зависимости магнитной части теплоемкости при температурах в окрестности точки Кюри.
- 5. Построена феноменологическая универсальная кривая для адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ . Данная кривая может быть использована для предсказания характера поведения магнитокалорических материалов в различных термодинамических условиях, недоступных в лаборатории, а также для увеличения информативности экспериментальных данных при проведении моделирования рабочих циклов магнитных холодильников.
- 6. Построена уточненная фазовая диаграмма монокристалла тербия в базисной плоскости. Обнаружено, что критическое поле существования геликоидального антиферромагнитного (ГАФМ) упорядочения составляет 155 Э, что меньше значений 300 800 Э, опубликованных ранее. Установлено, что ГАФМ структура существует в тербии в диапазоне температур от 221 до 228 К. Магнитная фаза веерного типа наблюдается в том же самом температурном диапазоне в интервале магнитных полей от 155 Э до 5 кЭ.

133

- 7. Построена уточненная фазовая диаграмма монокристалла гольмия в базисной плоскости. Точно определены границы трех новых областей существования структур типа спин-слип в интервалах температур 20-35 К, 35-42 К, и 95-110 К. Показано, что в диапазоне 40-120 К и 20-80 кЭ существует промежуточная фаза типа «ферро+веер».
- 8. Продемонстрировано аномальное поведение спиновой поляризации Р и параметра поверхности контакта сверхпроводник/ферромагнетик Z в зависимости от сопротивления контакта в магнитно неоднородных системах монокристалле и тонкой пленке гольмия. С помощью экспериментальной методики Андреевской спектроскопии установлено существование структуры типа конус в гольмии при температуре ниже 20 К в слабых магнитных полях.

# Список публикаций по теме диссертационной работы

#### Статьи в журналах из перечня ВАК

- Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: application to Gd / V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev and A.M. Tishin // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 103911-1-103911-4.
- The maximum possible magnetocaloric ∆T-effect / V.I. Zverev, M.D. Kuz'min, A.M. Tishin // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 043907-1-043907-3.
- Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / I. T. M. Usman, K.A. Yates, J. D. Moore, K. Morrison, V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., T. Verhagen, J. Aarts, V. I. Zverev, J. W. A. Robinson, J. D. S. Witt, M. G. Blamire, L.F. Cohen // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 144518-1-144518-6
- 4. The role of demagnetization factor in determining the 'true' value of the Curie temperature / V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323. P. 2453-2457
- Erratum: Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / I.T.M. Usman, K. A. Yates, J. D. Moore, K. Morrison, V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., T. Verhagen, J. Aarts, V. I. Zverev, J. W. A. Robinson, J.D.S. Witt, M. G. Blamire, L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 139904.

### Публикации в трудах конференций

- Complex behavior of magnetization and magnetocaloric effect in low magnetic field in the vicinity of magnetic phase transitions / V.I. Zverev, A.M. Tishin // Proceedings of Third IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag III), Des Moines, Iowa, USA, May 11-15, 2009, p. 345-352.
- Аномалии поведения намагниченности и магнетокалорического эффекта в слабых магнитных полях вблизи точек фазовых переходов / В. И. Зверев // Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2009, с. 248-249.
- 3. Взаимосвязь максимумов магнитокалорического эффекта, намагниченности и магнитной части энтропии вблизи точек магнитных фазовых переходов в слабых магнитных полях / В.И. Зверев, А.М.Тишин // Сборник трудов XXI

Международной конференции НМММ – 2009, 28 июня – 4 июля 2009, Москва, с. 778.

- 4. The maximum possible magnetocaloric ∆T-effect / V.I. Zverev, M.D. Kuz'min, A.M. Tishin // Proceedings of The International Conference on Magnetism, Carlsruhe, Germany, July 26-31, 2009, p. 135.
- 5. Методика определения «истинной» температуры Кюри ферромагнитных материалов с учетом воздействия размагничивающего поля / В.И. Зверев // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010, с. 202.
- **6.** Исследование магнитотепловых свойств монокристалла тербия и уточнение его фазовой диаграммы / **В.И. Зверев**, Р.Р. Гимаев // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, с. 169.
- Independence of the magnetic part of heat capacity in the vicinity of T<sub>C</sub> / V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // Book of abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), 2011, p. 659.
- An analysis of magnetic contribution to the heat capacity in the vicinity of phase transitions / V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // Book of abstracts, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag V), Grenoble, France, September 17-20, 2012, p. 185.

# Список литературы

<sup>1</sup> Материалы 1-ой Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ», 26-27 сентября 2011 г., Москва.

<sup>2</sup> Белов, К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов. Москва: Наука, 1990. 96 с.

<sup>3</sup> Изюмов, Ю.А. Модулированные и длиннопериодические магнитные структуры кристаллов / Ю.А. Изюмов // УФН. 1984. Т. 144. № 3, С. 439-474.

<sup>4</sup> Дзялошинский, И.Е. О характере фазовых переходов в геликоидальное или синусоидальное состояние магнетиков / И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 5. С. 1930-1945.

<sup>5</sup> Звездин, А.К. и др. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Москва: Наука, 1985. 239 с.

<sup>6</sup> Андрианов, А.В. и др. Электромагнитное возбуждение ультразвука в монокристаллах гадолиния / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Р.С. Ильясов, О.Д. Чистяков // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 12. С. 571-574.

<sup>7</sup> Андрианов, А.В. и др. Исследование магнитной фазовой диаграммы диспрозия методом электромагнитного возбуждения звука / А.В. Андрианов, А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, Э. Фосетт // Письма в ЖЭТФ, 1989, Т.49, №11, С.621-624.

<sup>8</sup> Васильев, А.Н. и др. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577-608.

<sup>9</sup> Белов, К.П. и др. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / К.П.Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Москва: Наука, 1965. 278 с.

<sup>10</sup> Белов, К.П. и др. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Москва: Наука, 1979. 317 с.

<sup>11</sup> Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С.А. Никитин. Москва: изд-во МГУ, 1989. 247 с.

<sup>12</sup> Kitanovski, A. et al. Application of magnetic refrigeration and its assessment. A feasibility study. / A. Kitanovski, M. Diebold, D. Vuarnoz, et al.: Final report 101776/152191. Yverdon-les-Bains, Switzerland: Haute Ecole d'Ingénierie et de Gestion du Canton de Vaud HEIG-VD, 2008. P. 1–42.

<sup>13</sup> Yu, B.F. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration / B.F. Yu,
Q. Gao, B. Zhang, et al. // Int. J. Refrig. 2003. Vol. 26. P. 622–636.

<sup>14</sup> Franco, V. et al. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second

order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change / V. Franco, J.S. Blázquez, and A. Conde // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 222512-1 - 222512-3.

<sup>15</sup> Coey, J.M.D. et al. Alternating current susceptibility of a gadolinium crystal / J.M.D. Coey, K. Callagher, V. Skumryev // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 7028-7030.

<sup>16</sup> Dan'kov, S.Yu. et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium / S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 3478-3490.

<sup>17</sup> Jensen, J. et al. Rare earth magnetism: structure and excitations / J. Jensen, A.R. Mackintosh.
 Oxford: Clarendon Press, 1991. 403 p.

<sup>18</sup> Белов, К.П. и др. Гигантская магнитострикция / К.П. Белов, Г.И. Катаев, Р.З. Левитин, С.А. Никитин, В.И. Соколов // УФН 1983. Т. 140. № 2. С. 271–313.

<sup>19</sup> Gschneidner, Jr., K. A. Metals, alloys and compounds - high purities do make a difference! /
 K.A. Gschneidner, Jr. // J. Alloys Comp. 1993. Vol. 193. P. 1-6.

<sup>20</sup> Мулюков, Х.Я. и др. Аномалия теплового расширения субмикрокристаллического тербия / Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, Г.Ф. Корзникова, С.А. Никитин // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 3602-3607.

<sup>21</sup> Jensen, J., et al. Novel magnetic phases in holmium / J. Jensen, A.R. Mackintosh // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 104-107. P. 1481-1484.

<sup>22</sup> Jiles, D.C. et al. Magnetoelastic properties of high-purity single-crystal terbium / D. C. Jiles, S.B. Palmer, D. W. Jones, S. P. Farrant, and K. A. Gschneidner, Jr. // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. Vol. 14. P. 3061-3068.

<sup>23</sup> Nikitin, S.A. et al. Investigation of magnetic phase transitions in terbium using the magnetocaloric effect / S. A. Nikitin, A. M. Tishin, and S. V. Bykhover // Phys. Stat. Sol. A. 1989. Vol. **114**, P. K99-K101.

<sup>24</sup> Koehler, W.C. et al. Magnetic structures of holmium. II. The magnetization process / W.C. Koehler, J. W. Cable, H. R. Child, M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan // Phys. Rev. 1967.
Vol. 158. P. 450-461.

<sup>25</sup> Bodryakov, V.Yu. et al. Magnetoelastic and inelastic properties of holmium single crystal / V.Yu. Bodryakov and S. A. Nikitin // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 188. P. 161-168.

<sup>26</sup> Roeland, L.W. et al. Conduction electron polarization of gadolinium metal / L. W. Roeland, G.J. Cock, F. A. Muller, A. C. Moleman, K. A. McEwen, G. C. Gorden, and D. W. Jones // J.Phys. F: Met. Phys. 1975. Vol. 5. P. L233-L237. <sup>27</sup> Cable, J.W. et al. Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium / J.W. Cable and E. O. Wollen // Phys. Rev. 1968. Vol. 165. P. 733-734.

<sup>28</sup> Бодряков, В.Ю. и др. О полевой зависимости модуля Юнга в монокристалле гадолиния / В.Ю. Бодряков, В.М. Зверев, С.А. Никитин // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 6. С. 2111-2121.

<sup>29</sup> Никитин, С.А. и др. Особенности магнитного поведения и магнитокалорический эффект

в монокристалле гадолиния / С.А. Никитин, Е.В. Талалаева, Л.А. Черникова,

Г.Е. Чуприков, Т.И. Иванова, Г.В. Казаков, Г.А. Ярхо // ЖЭТФ. 1978. Т.74. С. 205-213.

<sup>30</sup> Giauque, W.F. et al. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O / W$ . F. Giauque and D. P. MacDougall // Phys. Rev. 1933. Vol. 43. P. 768.

<sup>31</sup> Zimm, C. et al. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator / C. Zimm, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., M. Osborne, A. Jastrab, and

I. Anderson // Adv. Cryog. Eng. 1998. Vol. 43. P. 1759–1766.

<sup>32</sup> Buingfend, Y. et al. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 / Y. Bingfend, L. Min, P. W. Egolf, and A. Kitanovsky // Int. J. Refrig. 2010. Vol. 33. P. 1029-1060.

<sup>33</sup> Tishin, A. M. et al. The magnetocaloric effect and its applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. Bristol, Philadelphia: Inst. of Physics Publishing, 2003. 475 p.

<sup>34</sup> Kuz'min, M.D. et al. Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice / M. D. Kuz'min and A.M Tishin // Cryogenics. 1992. Vol. 32. P. 545-558.

<sup>35</sup> Gopal, B.R. et al. Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect /
B. R. Gopal, R. Chahine, M. Foldeaki, and T. K. Bose // Rev. Sci. Instr. 1995. Vol. 66. P. 232-238.

<sup>36</sup> Pecharsky, V.K. et al. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity / V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 565-575.

<sup>37</sup> Levitin, R.Z. et al. Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields / R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov, A. S. Lagutin, and A. Gerber // J. Magn. Magn. Mater. 1997. Vol. 170. P. 223-227.

<sup>38</sup> Pecharsky, V.K. et al. Thermodynamics of the magnetocaloric effect / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., A.O. Pecharsky, and A.M. Tishin // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 144406-1-144406-13.

<sup>39</sup> Белов, К.П. Магнитные превращения / К.П. Белов. Москва: ГИФМЛ, 1959. 260 с.

<sup>40</sup> Вонсовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С.В. Вонсовский. Москва: Наука, 1971. 1032 с.

<sup>41</sup> Белов, К.П. и др. К термодинамическому описанию намагничивания ферромагнетиков вблизи температуры Кюри / К.П. Белов, А.Н. Горяга // ФММ. 1956. Т. П. №1. С. 3-9.

<sup>42</sup> Шпинель, В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах / В.С. Шпинель. Москва: Наука, 1969. 407 с.

<sup>43</sup> Изюмов, Ю.А. и др. Магнитная нейтронография / Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров. Москва: Наука, 1966. 532 с.

<sup>44</sup> Arrot, A. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms / A. Arrot //
 Phys. Rev. 1957. Vol. 108. P. 1394-1396.

<sup>45</sup> Ландау, Л.Д. и др. Теоретическая физика, том V. Статистическая физика (часть 1) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Москва: Наука, 1976. 583 с.

<sup>46</sup> Kuz'min, M.D. Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet / M.D. Kuz'min // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 184431-1 - 184413-13.

<sup>47</sup> Tishin, A.M. et al. Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region / A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, Jr., and V.K. Pecharsky // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 503-511.

<sup>48</sup> Никитин, С.А. и др. Магнитокалорический эффект и влияние магнитного поля на теплоемкость Dy и Ho / C. А. Никитин, А. М. Тишин // ФТТ. 1987. Том. 29. С. 2812-2813.

<sup>49</sup> Franco, V. et al. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second

order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change / V. Franco, J.S. Blázquez, and A. Conde // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 222512-1 - 222512-3.

<sup>50</sup> Franco, V. et al. The magnetocaloric effect in soft magnetic amorphous alloys / V. Franco, J.S. Blázquez, M. Millán, J. M. Borrego, C. F. Conde, and A. Conde // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 09C503-1-09C503-3.

<sup>51</sup> Franco, V. et al. A constant magnetocaloric response in FeMoCuB amorphous alloys with different Fe/B ratios / V. Franco, C. F. Conde, J. S. Blázquez, and A. Conde // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 093903-1-093903-5.

<sup>52</sup> Franco, V. et al. The influence of a minority magnetic phase on the field dependence of the magnetocaloric effect / V. Franco, R. Caballero-Flores, A. Conde, Q. Y. Dong, and H. W. Zhang // J. Magn. Magn. Mater. 2009. Vol. 321. P. 1115-1120.

<sup>53</sup> Franco, V. et al. A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations / V. Franco, A. Conde, J. M. Romero-Enrique, and J. S. Blázquez // J. Phys.: Cond. Matter. 2008. Vol. 20. P. 285207-1-285207-5.

<sup>54</sup> Krasnov, R. et al. Specific-heat scaling functions for Ising and Heisenberg models and comparison with experiments on nickel / R. Krasnov and H. E. Stanley // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 332-338.

<sup>55</sup> Thoburn, W.C. et al. Magnetic properties of terbium metal / W. C. Thoburn, S. Legvold, and F. H. Spedding // Phys. Rev. 1958. Vol. 112. P. 56-58.

<sup>56</sup> Hegland, D.E. et al. Magnetization and electrical resistivity of Tb single crystals / D.E. Hegland, S. Legvold, and F. H. Spedding // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. P. 158-162.

<sup>57</sup> Koehler, W.C. et al. Some magnetic structure properties of terbium and of terbium-yttrium alloys / W. C. Koehler, H. R. Child, E. O. Wollan, and J. W. Cable // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. P. 1335-1336.

<sup>58</sup> Dietrich, O.W. et al. Neutron diffraction study of the magnetic long-range order in Tb / O.W. Dietrich and J. Als-Nielsen // Phys. Rev. 1967. Vol. 162. P. 315-320.

<sup>59</sup> Umebayshi, H. et al. Neutron diffraction study of Tb and Ho under high pressure / H. Umebayshi, G. Shirane, and B. C. Frazer // Phys. Rev. 1968. Vol. 165. P. 688-692.

<sup>60</sup> Tang, C.C. et al. Pulsed neutron Laue diffraction studies of the magnetic structures of holmium and terbium/ C. C. Tang, P. W. Haycock, W. G. Stirling, C. C. Wilson, D. Keen, and D. Fort // Physica B. 1995. Vol. 205. P. 105-114.

<sup>61</sup> Kitano, Y. et al. Magnetization process of a screw spin system. II / Y. Kitano and T. Nagamiya // Progr. Theor. Phys. Japan. 1964. Vol. 31. P. 1-43.

<sup>62</sup> Isci, C. et al. An ultrasonic study of the magnetic phases of dysprosium / C. Isci and S.B. Palmer // J. Phys. F: Met. Phys. 1978. Vol. 8. P. 247-260.

<sup>63</sup> Jiles, D.C. et al. Magnetoelastic effects in terbium / D. C. Jiles, G. N. Blackie, and S.B. Palmer
// J. Magn. Magn. Mater. 1981. Vol. 24. P. 75-80.

<sup>64</sup> Bagguley, D.M.S. et al. Magnetization of a spiral spin system / D.M.S. Bagguley and F.A. Howe // J. Magn. Magn. Mater. 1986. Vol. 58. P. 191-201.

<sup>65</sup> Maekawa, S. et al. Ultrasonic study of terbium in a magnetic field / S. Maekawa, R. A. Treder,
M. Tachiki, M. C. Lee, and M. Levy // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 1284-1298.

<sup>66</sup> Андреенко, А.С. и др. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках / А.С. Андреенко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин // УФН. 1989. Т. 158. № 4. С. 553-579.

<sup>67</sup> Катаев, Г.И. и др. Влияние эффектов соизмеримости на магнитную фазовую диаграмму монокристалла тербия // Г.И. Катаев, М.Р. Саттаров, А.М. Тишин // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 276-279.

<sup>68</sup> Jennings, L.D. et al. Heat capacity of terbium from 15 to 350°K / L. D. Jennings, R.M. Stanton, and F. H. Spedding // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27. P. 909-913.

<sup>69</sup> Lounasmaa, O.V. et al. Specific heat of gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, and thulium metals between 3 and 25°K / O. V. Lounasmaa and I. J. Sundstroem // Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 399-412.

<sup>70</sup> Rhyne, J.J. et al. Magnetostriction of Tb single crystals / J. J. Rhyne and S. Legvold // Phys. Rev. 1965. Vol. 138. P. A507-A514.

<sup>71</sup> Alberts, L. et al. Thermal expansion and forced magnetostriction in a terbium single crystal /
L. Alberts and P. de V. du Plessis // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 581-582.

<sup>72</sup> Robinson, L.B. et al. Influence of hydrostatic pressure on magnetic transitions in terbium and dysprosium / L. B. Robinson, S. I. Tan, and K. F. Sterrett // Phys. Rev. 1966. Vol. 141. P. 548-553.

<sup>73</sup> Nikitin, S.A. et al. Effect of uniform pressure on magnetization and magnetic phase

diagram of terbium single crystal / S. A. Nikitin, A. M. Tishin, R. V. Bezdushnyi, Yu.I. Spichkin, and S. V. Red'ko // J. Magn. Magn. Mater. 1991. Vol. 92. P. 397-404.

<sup>74</sup> Spichkin, Yu. I. et al. Elastic properties of terbium / Yu. I. Spichkin, J. Bohr, and A. M. Tishin
 // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 6019-6022.

<sup>75</sup> Andrianov, A.V. et al. Helical magnetic ordering in Tb completely suppressed by uniaxial tension: Evidence of electronic topological transition and support for the nesting hypothesis / A.V. Andrianov, D. I. Kosarev, and A. I. Beskrovny // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 13844-13847.

<sup>76</sup> Andrianov, A.V. et al. Magnetocrystalline phase diagram of Tb: A triple line / A.V. Andrianov, O. V. Savel'eva, E. Bauer, and Ch. Paul // Phys. Rev. 2005. Vol. 73. P. 132408-1-132408-4.

<sup>77</sup> Jackson, D.D. et al. High-pressure magnetic susceptibility experiments on the heavy lanthanides Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm / D. D. Jackson, V. Malba, S. T. Weir, P. A. Parker, and Y. K. Vohra // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 184416-1-184416-7.

<sup>78</sup> Kolmakova, N.P. et al. On the single-ion magnetic anisotropy of the rare-earth metals / N.P. Kolmakova, A. M. Tishin, and J. Bohr // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 161. P. 245-248.

<sup>79</sup> Rhodes, B.L. et al. Magnetic properties of holmium and thulium metals / B. L. Rhodes,
S. Legvold, and F. H. Spedding // Phys. Rev. 1958. Vol. 109. P. 1547-1550.

<sup>80</sup> Strandberg, D.L. et al. Electrical and magnetic properties of holmium single crystals / D.L. Strandberg, S. Legvold, and F. H. Spedding // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 2046-2051.

<sup>81</sup> Flippen, R.B. Changes in magnetization of single crystal dysprosium, erbium, and holmium in high magnetic fields / R. B. Flippen // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35. P. 1047-1048.

<sup>82</sup> Rhyne, J.J. et al. Rare earth metal single crystals. I. High-field properties of Dy, Er, Ho, Tb, and Gd / J. J. Rhyne, S. Foner, E. J. McNiff, and R. Doclo // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 892-893.

<sup>83</sup> Gerstein, B.C. et al. Heat capacity of holmium from 15 to 300°K / B. C. Gerstein, M. Griffel,
L. D. Jennings, R. E. Miller, R.E. Skochdopole, and F.H. Spedding // J. Chem. Phys. 1957.
Vol. 27. P. 394-399.

<sup>84</sup> Koehler, W.C. et al. Magnetic structures of holmium. I. The virgin state / W. C. Koehler, J.W. Cable, M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan // Phys. Rev. 1966. Vol. 151. P. 414-424.

<sup>85</sup> Koehler, W.C. et al. Magnetic structures of holmium. II. The magnetization process / W.C. Koehler, J. W. Cable, H. R. Child, M. K. Wilkinson, and E. O. Wollan // Phys. Rev. 1967. Vol. 158. P. 450-461.

<sup>86</sup> Rhyne, J.J. et al. Anomalous thermal expansion and magnetostriction of holmium single crystals / J. J. Rhyne, S. Legvold, and E. T. Rodine // Phys. Rev. 1967. Vol. 154. P. 266-269.

<sup>87</sup> Bodryakov, V.Yu. et al. Magnetoelastic and inelastic properties of holmium single crystal /
V.Yu. Bodryakov and S. A. Nikitin // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 188. P. 161-168.

<sup>88</sup> Akhavan, M. et al. Magnetoresistance and fieid-induced phase transitions in the helical and conical states of holmium / M. Akhavan and H. A. Blackstead // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 1209-1215.

<sup>89</sup> Gibbs, D. et al. Magnetic X-Ray Scattering Studies of Holmium Using Synchrotron Radiation
/ D. Gibbs, D. E. Morton, K. L. D'Amico, J. Bohr, and B. H. Grier // Phys. Rev. Lett. 1985.
Vol. 55. P. 234-237.

<sup>90</sup> Cowley, R.A. et al. The magnetic structure of holmium: I / R. A. Cowley and S. Bates // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. Vol. 21. P. 4113-4124.

<sup>91</sup> Ali, N. et al. Observation of transitions to spin-slip structures in single-crystal holmium / N. Ali, F. Willis, M. O. Steinitz, M. Kahrizi, and D. A. Tindall // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40.
P. 11414-11416.

 $^{92}$  Bohr, J. Spin slips and lattice modulation in holmium: a magnetic X-ray scattering study /

J. Bohr, D. Gibbs, D. E. Moncton, and K. L. D'Amico // Physica A. 1986. Vol. 140. P. 349-358.

<sup>93</sup> Ohsumi, H. Magnetoelastic effect in holmium studied by X-ray diffraction / H. Ohsumi // J. Phys. Soc. Japan. 2002. Vol. 71. P. 1732-1739. <sup>94</sup> Hughes, I. D. et al. Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements

/ I. D. Hughes, M. Daene, A. Ernst, W. Hergert, M. Lueders, J. B. Staunton, A. Svane, Z. Szotek, and W. M. Temmerman // Nature Lett. 2007. Vol. 446. P. 650-653.

<sup>95</sup> Андреев, А. Ф. Теплопроводность промежуточного состояния сверхпроводников / А.Ф. Андреев // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1823-1828.

<sup>96</sup> Андреев, А.Ф. Электродинамика промежуточного состояния сверхпроводников / А.Ф. Андреев // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1510-1521.

<sup>97</sup> Абрикосов, А.А. Основы теории металлов / А.А. Абрикосов. Москва: Наука, 1987. 520 с.

<sup>98</sup> Demler, E.G. et al. Superconducting proximity effects in magnetic metals / E. G. Demler,
G. B. Arnold, and M. R. Beasley // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 15174-15182.

<sup>99</sup> Khaire, T.S. et al. Observation of spin-triplet superconductivity in Co-based Josephson junctions / T. S. Khaire, M.A. Khasawneh, W. P. Pratt, Jr., and N. O. Birge // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 104. P. 137002-1-137002-4.

<sup>100</sup> Eschrig, M. et al. Triplet supercurrents in clean and disordered half-metallic ferromagnets / M. Eschrig, and T. Loefwander // Nature Physics. 2008. Vol. 4. P. 138-143.

<sup>101</sup> Halasz, G.B. et al. Critical current of a Josephson junction containing a conical magnet /
 G.B. Halasz, J.W.A. Robinson, J.F. Annett, M.G. Blamire // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79.
 P. 224505-1-224505-9.

<sup>102</sup> Sosnin, I. et al. Superconducting phase coherent electron transport in proximity conical ferromagnets / I. Sosnin, H. Cho, and V. T. Petrashov // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 157002-1-157002-4.

<sup>103</sup> Robinson, R.W.A. et al. Controlled injection of spin-triplet supercurrents into a strong ferromagnet / J. W. A. Robinson, J. D. S. Witt, and M. G. Blamire // Science. 2010. Vol. 329. P. 59-61.

<sup>104</sup> Wang, J. et al. Interplay between superconductivity and ferromagnetism in crystalline nanowires/ J. Wang, M. Singh, M. Tian, N. Kumar, B. Liu, C. Shi, J. K. Jain, N. Samarth, T.E. Mallouk & M. H. W. Chan // Nature Physics. 2010. Vol. 6. P. 389-394.

<sup>105</sup> Anwar, M.S. et al. Long-range supercurrents through half-metallic ferromagnetic CrO2 / M.S. Anwar, F. Czeschka, M. Hesselberth, M. Porcu, and J. Aarts // Phys. Rev. B. 2010.
 Vol. 82. P. 100501-1-100501-4.

<sup>106</sup> Linder, J. et al. Signature of odd-frequency pairing correlations induced by a magnetic interface / J. Linder, A. Sudbø, T. Yokoyama, R. Grein, and M. Eschrig // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 214504-1-214504-13.
<sup>107</sup> Linder, J. et al. Pairing symmetry conversion by spin-active interfaces in magnetic normalmetal–superconductor junctions / J. Linder, T. Yokoyama, A. Sudbø, and M. Eschrig // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 107008-1-107008-4.

<sup>108</sup> Chen, D.X. et al. Demagnetizing factors of rectangular prisms and ellipsoids / D. X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez // IEEE Trans. on Magn. 2002. Vol. 38. P. 1742-1752.

<sup>109</sup> Cirillo, C. et al. Depairing current behavior in superconducting Nb/Pd81Ni19 bilayers /

C. Cirillo, A. Rusanov, C. Bell, and J. Aarts // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 174510-.

<sup>110</sup> Beaudry, B.J. et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Jr. Amsterdam: Elsevier, 1978. 232 p.

<sup>111</sup> Josephson, B.D. Possible new effects in superconductive tunneling / B.D. Josephson // Phys. Lett. 1962. Vol. 1. P. 251-253.

<sup>112</sup> Лангенберг, Д.Н. и др. Эффекты Джозефсона / Д. Н. Лангенберг, Д.Дж. Скалапино, Б.Н. Тейлор // УФН. 1967. Т. 91. № 2. С. 317-330.

<sup>113</sup> Pecharsky, V.K. A 3–350 K fast automatic small sample calorimeter / V. K. Pecharsky, J.O. Moorman, and K. A. Gschneidner, Jr. // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68. P. 4196-4207.

<sup>114</sup> Установка для измерения магнитокалорического эффекта: Руководство пользователя, ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации», 2008.

<sup>115</sup> Bugoslavsky, Y. et al. Possibilities and limitations of point-contact spectroscopy for measurements of spin polarization / Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, S. K. Clowes, W. R. Branford, M. Lake, I. Brown, A. D. Caplin, and L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 104523-1-104523-10.

<sup>116</sup> Blonder, G.R. et al. ransition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion / G.E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk / Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25. P. 4515-4532.

<sup>117</sup> Mazin, I.I. et al. Probing spin polarization with Andreev reflection: a theoretical basis / I.I. Mazin, A. A. Golubov, and B. Nadgorny // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 7576-7578.

<sup>118</sup> Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. Москва: Наука, 1978. 791 с.

<sup>119</sup> Moore, J.D. Magnetic properties and phase transitions in  $MgB_2$  and  $Gd_5Ge_4$  / J.D. Moore // Thesis (Ph. D.), Blackett Laboratory, Imperial College London, 2006.

<sup>120</sup> Morrison, K.M. Study of first order magnetocaloric materials / K.M. Morrison // Thesis (Ph. D.), Department of Physics, Imperial College London, 2010.

<sup>121</sup> Osborn, J.A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid / J. A. Osborn // Phys. Rev. 1945.Vol. 67. P. 351-357.

<sup>122</sup> Annaorazov, M.P. et al. Alloys of the Fe- Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators / M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. A. Nikitin, A.M. Tishin, and A. L. Tyurin // Cryogenics. 1992. Vol. 32. P. 867-872.

<sup>123</sup> Bohigas, X. et al. Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites / X. Bohigas,
J. Tejada, E. del Barco, X. X. Zhang, and M. Sales // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 390-392.

<sup>124</sup> von Ranke, P.J. et al. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series *R*Ni2 (*R*=Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er) / P. J. von Ranke, E. P. Nobrega, I. G. de Oliveira, A. Gomes, and R. S. Sarthour // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 184406-1-184406-7.

<sup>125</sup> Wada, H. et al. Effect of heat treatment on giant magnetocaloric properties of  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$  / H. Wada and T. Asano // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 290-291. P. 703-705.

<sup>126</sup> de Campos, A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in  $Mn_{1-x}Fe_xAs / A$ . de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, and N. A. de Oliveira // Nature Materials. 2006. Vol. 5. 802-804.

<sup>127</sup> Spichkin Yu. I. et al. Thermodynamic features of magnetization and magnetocaloric effect near the magnetic ordering temperature of Gd / Yu. I. Spichkin, A. V. Derkach, A. M. Tishin, M.D. Kuz'min, A. S. Chernyshov, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 316. e555-e557.

<sup>128</sup> Kuz'min M.D. et al. Temperature dependence of the ferromagnetic order parameter in Gd, Tb, and Dy / M. D. Kuz'min, A. S. Chernyshov, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., and A.M. Tishin // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 132403-1-132403-3.

<sup>129</sup> Pecharsky, V.K. et al. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? / V.K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. // Int. J. Refrig. 2006. Vol. 29. P. 1239-1249.

<sup>130</sup> Dong, Q.Y. et al. A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition / Q. Y. Dong, H. W. Zhang, J. R. Sun, B. G. Shen, and V. Franco // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 116101-1-116101-3.

<sup>131</sup> Oesterreicher, H. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K / H. Oesterreicher and F. T. Parker // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 4334-4338.

<sup>132</sup> Oosthuizen, C.P. et al. Magnetization of a terbium single crystal in the antiferromagnetic region / C. P. Oosthuizen and L. Alberts // J. Magn. Magn. Mater. 1975. Vol. 1. P. 76-80.

<sup>133</sup> Herring, C.P. et al. Observation of magnetic domain patterns in terbium and dysprosium /
C.P. Herring and J. P. Jakubovics // J. Phys. F: Met. Phys. 1973. Vol. 3. P. 157-160.

<sup>134</sup> Greenough, R.R. et al. Critical fields and commensurate turn angle effects in terbium

/ R. R. Greenough and N. F. Hettiarachchi // J. Magn. Magn. Mater. 1983. Vol. 31-34. P. 178-180.

<sup>135</sup> Miller, A.E. et al. Low-temperature magnetic behavior of several oxides of gadolinium / A.E. Miller, F. J. Jelinek, K. A. Gschneidner, Jr., and B. C. Gerstein // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 2647-2648.

<sup>136</sup> Никитин, С.А. Влияние гигантской магнитострикции на фазовый переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм в сплавах тербий-иттрий / С.А. Никитин // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1734-1741.

<sup>137</sup> Быховер, С.Э. Магнитные и фазовые переходы в монкристаллах Тb, Dy и их сплавов /
С.Э. Быховер, С.А. Никитин, Ю.И. Спичкин, А.М. Тишин, З.С. Умхаева // ЖЭТФ. 1990.
Т.97. № 6. С. 1974-1984.

<sup>138</sup> Lounasmaa, O.V. Specific heat of holmium metal between 0,38 and 4,2°K / O. V. Lounasmaa // Phys. Rev. 1962. Vol. 128. P. 1136-1139.

<sup>139</sup> Lounasmaa, O.V. Specific heat of gadolinium and ytterbium metals between 0,4 and 4°K

/ O. V. Lounasmaa // Phys. Rev. 1963. Vol. 129. P. 2460-2464.

<sup>140</sup> Lounasmaa, O.V.et al. Specific heat of gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, and thulium metals between 3 and 25°K / O. V. Lounasmaa and L. J. Sundstroem // Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 399-412.

<sup>141</sup> Krusius, M. et al. Calorimetric investigation of hyperfine interactions in metallic Ho and Tb /
M. Krusius, A. C. Anderson, and B. Holmstroem // Phys. Rev. 1969. Vol. 177. P. 910-916.

<sup>142</sup> Tindall, D.A. et al. Thermal expansion in the magnetically ordered phases of holmium / D.A. Tindall, M. O. Steinitz, and M. L. Plumer // J. Phys. F: Met. Phys. 1977. Vol. 7. P. L263-L266.

<sup>143</sup> Jayasuriya, K.D. et al. Specific heat study of a holmium single crystal / K. D. Jayasuriya, S.J. Campbell, and A. M. Stewart // J. Phys. F: Met. Phys. 1985. Vol. 15. P. 225-239.

<sup>144</sup> Lang, J.C. et al. Imaging spiral magnetic domains in Ho metal using circularly polarized Bragg diffraction / J.C. Lang, D. R. Lee, D. Haskel, and G. Srajer // J. App. Phys. 2004. Vol. 95. P. 6537-6539.

<sup>145</sup> Sheet, G. et al. Role of critical current on the point-contact Andreev reflection spectra between a normal metal and a superconductor / G. Sheet, S. Mukhopadhyay, and P. Raychaudhuri // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 134507-1-134507-6.

<sup>146</sup> Kant, C.H. et al. Origin of spin-polarization decay in point-contact Andreev reflection / C.H. Kant, O. Kurnosikov, A. T. Filip, P. LeClair, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 212403-1-212403-4.

<sup>147</sup> Woods, G.T. et al. Analysis of point-contact Andreev reflection spectra in spin polarization measurements / G. T. Woods, R. J. Soulen, Jr., I. Mazin, B. Nadgorny, M. S. Osofsky, J. Sanders, H. Srikanth, W. F. Egelhoff, and R. Datla // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 054416-1-054416-8.

<sup>148</sup> Strijkers, G.J. et al. Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis / G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, and C. L. Chien // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 104510-1-104510-6.

<sup>149</sup> Miyoshi, Y. et al. Andreev reflection spectroscopy of niobium point contacts in a magnetic field / Y. Miyoshi, Y. Bugoslavsky, and L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 012502-1-012502-4.

<sup>150</sup> Blonder, G.E. et al. Metallic to tunneling transition in Cu-Nb point contacts / G. E. Blonder, and M. Tinkham // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. P. 112-119.

<sup>151</sup> Grein, R. et al. Theory of superconductor-ferromagnet point-contact spectra: The case of strong spin polarization / R. Grein, T. Löfwander, G. Metalidis, and M. Eschrig // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 094508-1-094508-17.

<sup>152</sup> Feng, C.D. et al. Origin of the spin-triplet Andreev reflection at ferromagnet/*s*-wave superconductor interface/ C.D. Feng, Z. M. Zheng, Y.Q. Ji, Z. P. Niu, and D. Y. Xing // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 023921-1-023921-5.

<sup>153</sup> Yates, K. et al. The spin polarization of CrO2 revisited / K. A. Yates, K. A. Yates, W. R. Branford, F. Magnus, Y. Miyoshi, B. Morris, L. F. Cohen, P. M. Sousa, O. Conde, and A.J. Silvestre // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 172504-1-172504-3.

<sup>154</sup> Almog, B. et al. Long-range odd triplet order parameter with equal spin pairing in diffusive Co/In contacts / B. Almog, S. Hacohen-Gourgy, A. Tsukernik, and G. Deutscher // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 220512-1-220512-4.

<sup>155</sup> Zhao, E.H. et al. Nonequilibrium superconductivity near spin-active interfaces / E. H. Zhao, T. Loefwander, and J. A. Sauls // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 134510-1-134510-12.

<sup>156</sup> Brauer, J. et al. Nonlocal transport in normal-metal/superconductor hybrid structures:

Role of interference and interaction / J. Brauer, F. Hübler, M. Smetanin, D. Beckmann, and H.V. Löhneysen // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 024515-1-024515-7.

<sup>157</sup> Yates, K. et al. Spin-polarized transport current in *n*-type codoped ZnO thin films measured by Andreev spectroscopy / K.A. Yates, A.J. Behan, J.R. Neal, D.S. Score, H.J. Blythe, G.A. Gehring, S. M. Heald, W.R. Branford and L. F. Cohen // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 245207-1-245207-5.

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору, доктору физико-математических наук Александру Метталиновичу Тишину за предложенную интересную тему и постоянное внимание к диссертационной работе. Автор благодарен профессору, доктору физико-математических наук, главному научному сотруднику теоретического отдела Института общей физики имени А.М. Прохорова РАН Анатолию Константиновичу Звездину и профессору МГУ имени М.В. Ломоносова, доктору физико-математических наук Николаю Сергеевичу Перову за ценные замечания, которые способствовали улучшению Особую критические работы. благодарность автор выражает профессору, доктору технических наук Герману Алексеевичу Смирнову, профессору, доктору технических наук Евгению Александровичу Сбитневу и доктору технических наук Алексею Владимировичу Соковишину. Также автор выражает благодарность Заслуженному профессору МГУ им. М.В. Ломоносова, доктору физико-математических наук Сергею Александровичу Никитину (МГУ им. М.В. Ломоносова), доценту, кандидату физико-математических наук Сержану Даниловичу Антипову (МГУ им. М.В. Ломоносова), Заслуженному профессору МГУ им. М.В. Ломоносова, доктору физико-математических наук Борису Анатольевичу Струкову, Prof. Karl A. Gschneidner, Jr. (AmesLab, Эймс, Айова, США), Prof. Vitalij K. Pecharsky (AmesLab, Эймс, Айова, США), Dr. Ya. Mudryk (AmesLab, Эймс, Айова, Dr. Michael D. Kuz'min (IFW, Дрезден, Германия), Dr. Victorino Franco CIIIA), (University of Seville, Севилья, Испания), а также Т.И. Козловской, Р.Х. Якубову, к.ф.-м.н. А.П. Пятакову, к.ф.-м.н. А.П. Казакову, к.ф.-м.н. Ю.И. Спичкину, Е.В. Зацепиной и Р.Р. Гимаеву за полезные дискуссии и поддержку работы.

149